



TITLE:

# 光電流解析による水素化アモルファス・シリコンの局在準位に関する研究( Dissertation\_全文 )

AUTHOR(S):

大枝, 秀俊

---

CITATION:

大枝, 秀俊. 光電流解析による水素化アモルファス・シリコンの局在準位に関する研究. 京都大学, 1988, 工学博士

ISSUE DATE:

1988-11-24

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.r6685>

RIGHT:



光電流解析による水素化アモルファス・  
シリコンの局在準位に関する研究

1988年5月

大 枝 秀 俊



# 光電流解析による水素化アモルファス・ シリコンの局在準位に関する研究

1988年 5 月

大 枝 秀 俊

DOC

1988

10

電気系

# 目 次

|   |    |
|---|----|
| 第1章 序 論 .....                                   | 1  |
| 1.1 本研究の背景 .....                                | 1  |
| 1.2 本研究の内容と目的 .....                             | 2  |
| 参 考 文 献 .....                                   | 4  |
| 第2章 局在準位分布評価法としての変調光電流の位相差解析の提案と導出 .....        | 5  |
| 2.1 序 言 .....                                   | 5  |
| 2.2 変調光電流の位相差解析 .....                           | 6  |
| 2.2.1 速度方程式を用いた変調光電流の解析 .....                   | 6  |
| 2.2.2 変調光電流の位相差と局在準位の関係 .....                   | 13 |
| 2.3 連続した局在準位分布の評価法 .....                        | 14 |
| 2.4 考 察 .....                                   | 18 |
| 2.5 結 言 .....                                   | 23 |
| 参 考 文 献 .....                                   | 24 |
| 第3章 変調光電流の位相差解析による局在準位分布の評価 .....               | 25 |
| 3.1 序 言 .....                                   | 25 |
| 3.2 位相差解析による局在準位分布評価の妥当性 .....                  | 26 |
| 3.2.1 単結晶シリコン中の金不純物に基づく局在準位の評価 .....            | 26 |
| 3.2.2 考 察 .....                                 | 32 |
| 3.3 無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布の評価 .....           | 34 |
| 3.3.1 水素化アモルファス・シリコン .....                      | 34 |
| 3.3.2 無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布 .....            | 36 |
| 3.3.3 考 察 .....                                 | 41 |
| 3.4 結 言 .....                                   | 43 |
| 参 考 文 献 .....                                   | 44 |
| 第4章 過渡光電流の解析による伝導帯端裾準位の評価 .....                 | 46 |
| 4.1 序 言 .....                                   | 46 |
| 4.2 過剰キャリアの多重捕獲緩和過程と過渡光電流 .....                 | 48 |
| 4.3 無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流の解析による評価 ..... | 51 |



|                     |    |
|---------------------|----|
| 4.3.1 ドリフト移動度 ..... | 51 |
| 4.3.2 伝導帯端裾準位 ..... | 55 |
| 4.4 考 察 .....       | 58 |
| 4.5 結 言 .....       | 61 |
| 参 考 文 献 .....       | 61 |

## 第5章 過渡光電流の解析による燐添加水素化アモルファス・シリコンの

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 正孔捕獲準位の評価 .....                    | 63 |
| 5.1 序 言 .....                      | 63 |
| 5.2 燐添加水素化アモルファス・シリコンの正孔捕獲準位 ..... | 64 |
| 5.2.1 キャリア寿命の励起エネルギー依存性 .....      | 64 |
| 5.2.2 正孔捕獲準位のエネルギー位置 .....         | 69 |
| 5.3 正孔捕獲準位の輸送パラメータ .....           | 72 |
| 5.3.1 過渡光電流の励起エネルギー依存性 .....       | 73 |
| 5.3.2 正孔捕獲係数 .....                 | 78 |
| 5.3.3 電子との再結合係数 .....              | 80 |
| 5.4 正孔捕獲準位の電子との再結合係数分布 .....       | 81 |
| 5.4.1 二分子再結合過程を考慮した過渡光電流の解析 .....  | 81 |
| 5.4.2 電子との再結合係数分布 .....            | 83 |
| 5.5 考 察 .....                      | 86 |
| 5.6 結 言 .....                      | 88 |
| 参 考 文 献 .....                      | 89 |

## 第6章 結 論 .....

|           |    |
|-----------|----|
| 謝 辞 ..... | 94 |
|-----------|----|

# 光電流解析による水素化アモルファス・シリコンの局在準位に関する研究

## 第1章 序 論

### 1.1 本研究の背景

1975年に英国の Spear 教授ら<sup>1)</sup>により、水素化アモルファス・シリコン (hydrogenated amorphous silicon)<sup>2)</sup>において価電子制御が可能であることが示されて以来、太陽電池への応用を目指した研究が直ちに開始された。その後、現在に至る10年余の間における作製法の改善を含めた材料特性の向上、およびその結果としての太陽電池の効率向上には目を眩るものがある。

水素化アモルファス・シリコンが現れるまで、非晶質材料としては光学材料として古くから用いられて来ている酸化物系ガラス (oxide glass)を別にすれば、半導体的性質を持ち、比較的良好な光導電性を示すカルコゲナイド系ガラス (chalcogenide glass)が主な研究対象であった。カルコゲナイド系ガラスの構造と光電物性との関係についての系統的な研究は、ソ連の Kolomiets ら<sup>2-4)</sup>によりなされていた。しかし、不純物添加効果は敏感に光電特性へ反映されず、このため、結晶半導体でのような不純物添加による価電子制御は、アモルファス半導体においては不可能であろうというのが一般的な認識であった。応用上から見ても、1968年に Ovshinsky<sup>5)</sup>によるスイッチング (switching) 現象の報告が一時話題とされ、また、セレン (selenium) がその良好な光導電性を利用してフォトセンサ (photosensor) や複写機の感光体として、あるいは、Se-As-Te 系カルコゲナイドガラスが撮像管の光電面として用いられてきた程度であった。

水素化アモルファス・シリコンの出現は、アモルファス半導体における価電子制御の可能性に対する従来の認識を打ち破るとともに、電子材料として実用化の可能性が現実的となったことにより、それまで物性的な面での興味が主であったアモルファス半導体の研究の流れは一変した。

結晶半導体と比較した場合、アモルファス半導体では構造的な不規則性のために、いわゆる禁制帯中に局在した電子状態がエネルギー的にはばらばらに分布しており、キャリア輸送過程 (carrier transport process) はその影響を強く受けることになる。したがって、キャリアの走行性は結晶

---

注) amorphous は“無定形”と訳されているが、応用物理学会の用語に準じて、“アモルファス”と表記する。

半導体に比べ格段に劣っており、高速応答性が求められる応用面においては、結晶半導体と競合し得ない。電子材料としての応用を考えるにあたっては、アモルファス半導体の特長である、(1)作製の容易さ、(2)薄膜形状での作製が可能であることから、低価格かつ大面積化が可能、(3)良好な光電性を賦与することができる、といった諸点を十分活かすことが重要である。水素化アモルファス・シリコンは、これらの特徴を備えており、特に光電性に優れ、 $p-n$  制御が可能となったことから、結晶半導体と同じように、電子材料として、その応用分野を拓くに至った。このように、水素化アモルファス・シリコンをはじめとするアモルファス半導体においては、その良好な光電特性を活かした光電材料としての展開が、今後の方向として考えられる。その際の材料開発にあたっては、光誘起キャリアの挙動を十分理解する必要上、禁制帯中の局在準位分布、およびキャリア輸送過程における局在準位の影響などについての知識が、当然のことながら不可欠である。

光電流の測定は、結晶半導体での局在準位に対し、禁制帯中でのエネルギー位置、およびキャリア輸送過程での役割を特徴づける輸送パラメータなどの評価手段として古くから用いられてきており、その有効性は、いくつかの成書に示されている<sup>6-9)</sup>。光電流の測定は、励起光により生成された過剰キャリアの緩和過程を観測する実験手段であるため、緩和過程における局在準位の役割を知るための動的な評価ができること、さらに励起光のエネルギーも実験条件の一つとして変化させることにより分光的な測定が可能であることなどが特徴である。このような特徴を持つ評価法は、光電材料への応用を意図した材料開発で必要とされる、キャリアと局在準位との相互作用についての情報を与えることができるため、アモルファス半導体においても有力な評価手法であり得る。

しかしながら、結晶半導体で用いられている局在準位評価のための解析法においては、一般的に、禁制帯中の局在準位は離散的であり、エネルギー的に互いに識別し得ることが前提となっている。アモルファス半導体において、局在準位が離散的なエネルギー分布である保証はなく、むしろエネルギー的に連続して分布すると考えられる。実際、パルス (pulse) 光照射により、単一の時定数で記述できる指数関数型の過渡光電流が観測される結晶半導体に対し、アモルファス半導体では時間のべき乗に従う分散型の過渡光電流が多くの場合観測される。このため、アモルファス半導体での光電流の測定結果の解析にあたっては、結晶半導体で従来から用いられている方法をそのまま適用することはできない。光電流の解析から、アモルファス半導体におけるキャリアの挙動に対する連続的な局在準位の影響を明確に知るためには、アモルファス半導体の光電流についての再考が必要である。その理解を基にして、定常、および過渡光電流の解析を行うことにより、状態密度分布をはじめとするアモルファス半導体での局在準位の評価ができるものと期待される。

## 1.2 本研究の内容と目的

水素化アモルファス・シリコンをはじめとするアモルファス半導体は、その良好な光電特性を活かすことが、電子材料としての応用における今後の一つの大きな方向である。特に、水素化アモル



ファス・シリコンは、現在、太陽電池への適用のための努力がなされており、材料特性の改善上、さらには太陽電池としての動作特性を考えていく上で、キャリア輸送過程に多大の影響を及ぼす局在準位に対する理解が求められている。

本研究では、アモルファス半導体のエネルギー的に連続分布をした局在準位を評価するために、光電流の解析を行う。連続的な局在準位を持つ系での光電流の解析にあたっては、この系独自の光電流の理解が必要である。まず、アモルファス半導体中での局在準位と光電流の関係について考察し、その結果に基づき、連続的な局在準位分布の評価法を提案する。さらに、過渡光電流の解析から、キャリア輸送過程における局在準位の役割を特徴づける、輸送パラメータ (parameter) などの評価を行う。

本論文の前半では、アモルファス半導体一般に適用し得る局在準位分布評価法の開発を行い、その手法を用いて水素化アモルファス・シリコンを評価する。

第2章では、連続的な局在準位分布を持つ系に対して、周期的に強度変化する励起光 (変調光) を照射したとき、観測される変調光電流と励起光との間での位相差に着目し、この位相差が連続的な局在準位分布とどのような関係にあるかを、速度方程式を用いた解析から明らかにする。その結果を基に、連続的な局在準位分布の評価法 (位相差解析法) を提案する。

第3章では、まず位相差解析法の妥当性を調べるため、禁制帯中での離散準位のエネルギー位置がよく分かっている、金原子を不純物として含む単結晶シリコンを標準試料とし、これに位相差解析法を適用する。そのうち、位相差解析法により、無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布を評価する。

本論文の後半では、パルス光照射後の過渡光電流を解析する。一般的に、アモルファス半導体で観測される過渡光電流は非常に分散的であり、禁制帯中に存在する連続的な局在準位分布と深く関わった現象であると考えられる。この現象は、アモルファス半導体のような不規則格子中でのキャリア伝導の問題として、物理的な面からも興味を持たれ、統計的扱いによる説明も試みられている<sup>10)</sup>。

Tiedje ら<sup>11)</sup>および Orenstein ら<sup>12)</sup>は、連続的な局在準位分布内での過剰キャリアのエネルギー緩和過程を反映するものとして、この現象を捉えた。見方を変えると、彼らの解釈の立場では、ある前提のもとに、局在準位の大体のエネルギー分布について言及できることになる。第4章では、無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンにおける、パルス光照射後の過渡光電流の解析を行い、Tiedje ら<sup>11)</sup>および Orenstein ら<sup>12)</sup>の解釈の立場に基づく局在準位分布評価法の妥当性を検討するとともに、伝導帯近傍の局在準位分布についての考察を行う。

また、過渡光電流は、過剰キャリアの緩和過程における局在準位との相互作用を動的に反映するものであることから、キャリア輸送過程における局在準位の役割を特徴づける輸送パラメータの評価が可能である。第5章では、励起光のエネルギーを変化させた場合のキャリア寿命および過渡光電流に見られる差異を解析することにより、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの正孔捕獲準

位について、その禁制帯中でのエネルギー位置、および正孔捕獲係数、電子との再結合係数などの評価を行う。

## 参 考 文 献

- 1) W. E. Spear and P. G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975), 1193.
- 2) B. T. Kolomiets: Phys. Status Solidi **7** (1964), 359.
- 3) B. T. Kolomiets: Phys. Status Solidi **7** (1964), 713.
- 4) B. T. Kolomiets and V. M. Lyubin: Phys. Status Solidi (a) **17** (1973), 11.
- 5) S. R. Ovshinsky: Phys. Rev. Lett. **21** (1968), 1450.
- 6) R. H. Bube: *Photoconductivity of Solids* (John Wiley & Sons, New York, 1960).
- 7) A. Rose: *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (John Wiley & Sons, New York, 1963).
- 8) S. M. Ryvkin : *Photoelectric Effects in Semiconductors* (Consultants Bureau, New York, 1964).
- 9) J. Mort and D. M. Pai: *Photoconductivity and Related Phenomena* (Elsevier, Amsterdam, 1976).
- 10) H. Scher and E. W. Montroll: Phys. Rev. **B12** (1975), 2455.
- 11) T. Tiedje and A. Rose: Solid State Commun. **37** (1980), 49.
- 12) J. Orenstein and M. A. Kastner: Solid State Commun. **40** (1981), 85.

## 第2章 局在準位分布評価法としての変調光 電流の位相差解析の提案と導出

### 2.1 序 言

アモルファス半導体では、指数関数で近似される長く裾を引く光学吸収係数のエネルギー依存性、広いエネルギー範囲にわたって観測される特徴のない蛍光スペクトル (photoluminescence spectrum)、あるいは光パルス励起後に、蛍光や光電流の過渡応答に見られる分散型の時間減衰が特徴的に観測される。これらの現象は、アモルファス半導体の構造的乱れに起因して、禁制帯中にはほぼ連続的に分布する局在準位の存在を反映したものと考えられている。近年、太陽電池をはじめとする様々の電子素子へのアモルファス半導体の適用が図られはじめており、アモルファス半導体のキャリア輸送過程の理解が望まれている。その際、まず必要とされるのは、禁制帯中の局在準位がどのようなエネルギー分布であるかを正確に知ることである。しかし、従来から結晶半導体で用いられてきた評価法を、そのままアモルファス半導体に適用することには注意が必要である。これらの評価法は、局在準位がエネルギー的に互いに十分離れており、個々の局在準位の、測定量に対する寄与が明確に分離して識別できることを前提としている。しかるに、アモルファス半導体では局在準位がエネルギー的に互に近接しており、測定条件に依存した、あるエネルギー範囲に含まれる局在準位からの寄与が、重畳されて測定量へ反映されるため、単純な解析では局在準位分布を評価することはできない。

このような理由から、実験結果の解析において、局在準位分布が離散的であることを前提としない、アモルファス半導体独自の分光学的手法の開発が望まれた。この立場からのいくつかの評価法が、これまでに提案されている。LeComber ら<sup>2),3)</sup> および Hirose ら<sup>4)</sup> の提案する電界効果法では、アモルファス半導体表面に MOS(metal-oxide-semiconductor) 構造を形成したものを測定試料とし、印加電圧を逐次変化させながら、アモルファス半導体の表面空乏層幅の変化を、電気容量変化として観測する。この電気容量変化は、空乏層内での局在準位の電子占有状態の変化を反映したものであることから、その解析により局在準位分布を評価することができる。電界効果法は定常状態での評価法であり、個々の局在準位を識別するための測定条件は印加電圧である。これに対し、同じ空乏層の電気容量変化を、過渡現象として観測し解析する手法が、Okushi ら<sup>5),6)</sup> の提案する等温容量過渡分光法 (ICTS: isothermal capacitance transient spectroscopy) である。これは、アモルファス半導体と金属とのショットキー (Schottky) 接合空乏層中の、局在準位の電子占有状態を、順方向電圧または光照射により一時的に乱す。その後、熱平衡状態へ回復する過程での空乏層



電気容量の時間変化を観測し、その解析から局在準位分布を評価する。ICTS 法においては、個々の局在準位を区別するための測定条件は時間である。同じ空乏層の電気容量を扱っている電界効果法が原理的に数百 Å の表面層の評価であるのに対し、ICTS 法は、表面から数千 Å 内部での評価となっていると言われている。

空乏層の電気容量以外の測定量においても、過渡現象の解析から局在準位分布の評価が可能である。過渡現象の解析による評価法に共通するのは、エネルギー的に連続分布する局在準位の識別に、局在準位に捕獲されたキャリアのバンド準位への熱的放出率が、局在準位ごとに異なることを利用していることである。パルス光照射後の過渡光電流の解析も、この原理に基づいて行うことができる。初期的な手法として、Bube ら<sup>7),8)</sup> が用いた擬フェルミ準位解析法 (quasi-Fermi level analysis) がある。パルス光照射後、各局在準位は過剰キャリアを捕獲した状態にあるが、大きい熱的放出率を持つ浅い準位から、捕獲キャリアの熱的放出によって、順次、熱平衡状態へと回復してゆく。このとき、ある時刻における過剰キャリア分布は、擬フェルミ準位 (quasi-Fermi level) を用いて表すことができるが、その位置は時間の逆数に相当する熱的放出率を持つ局在準位のエネルギー位置にあたる。よって、ある時刻の過渡電流は、そのとき擬フェルミ準位が横切る局在準位に存在する過剰キャリア数と強く関係する。Bube ら<sup>7),8)</sup> は、このような立場から過渡光電流の解析を行い、II-VI 族結晶半導体の局在準位分布を評価している。過剰キャリアの緩和過程に対するこのような取扱いは、最近、アモルファス半導体で観測される分散型伝導 (dispersive transport) に直観的な物理的描像を与えることに成功した多重捕獲緩和理論<sup>9),10)</sup> (multiple trapping thermalization theory) の前駆となるものであった。実際、この多重捕獲緩和理論に基礎を置き、過渡光電流の解析から局在準位分布を評価する試みもある<sup>11),12)</sup>。

本研究で提案しようとする変調光電流の位相差解析法は、以上述べた過渡現象の解析と、原理的に同じ考え方に基づいている。ただし、過渡現象の解析を時間領域ではなく、周波数領域で行う点が異っている。すなわち、正弦波形の時間変化をする励起光 (変調光) に対して観測される応答光電流 (変調光電流) の解析を行うが、この場合、各局在準位を区別するための因子である捕獲キャリアの熱的放出率の違いは、変調光の変調周波数と対応させることになる。

本章では、エネルギー的に連続な局在準位分布を持つ系での変調光電流の解析を行い、変調光電流で観測される位相差と局在準位の関係をまず明らかにする。その解析から得られた結果を基に、実際の測定結果を解析するための手順を導く。

## 2.2 変調光電流の位相差解析

### 2.2.1 速度方程式を用いた変調光電流の解析<sup>13),14)</sup>

同一平面上に平行なオーミック (ohmic) 電極を持つ試料の電極間一様に、変調光を照射したとき観測される光電流の応答は、励起光に対応して正弦波形の時間変化を示す。図 2.1 に示すよう

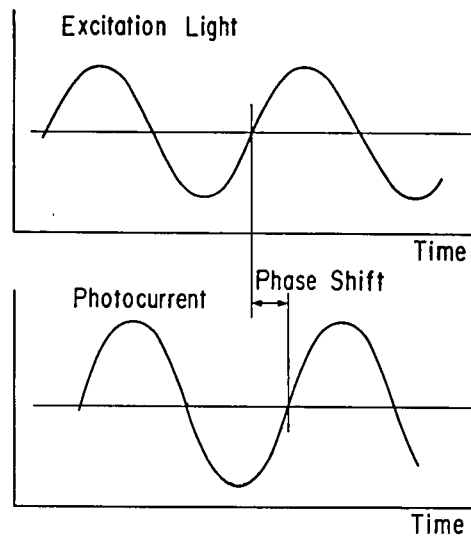


図 2.1 正弦波形の励起光と、それに対応して観測される変調光電流との関係。両者の間には一般に位相差が見られる。

に、励起光と応答光電流との間には一般的に位相差を生ずる。この変調光電流の位相差は、変調周波数などの測定条件に依存する。このような位相差が生じるのは、変調周波数と同程度の生起頻度を持つ何らかの過程が存在していることを意味する。本節では、変調光電流の位相差が、局在準位とどう関係しているのかを、速度方程式を用いた解析から明らかにする<sup>13),14)</sup>。

解析にあたって用いた仮定は次の2点である。

(a) アモルファス半導体では、電子と正孔いずれかの移動度は、他方に比べて数桁勝ることが多い。このことから、光照射により生じた電子および正孔のうち、大きい移動度を持つ方のみが光電流を支配すると考える。ここでは、電子が主たる光キャリアであるとする。

(b) 光キャリアである電子は、バンド (band) 伝導であり、局在準位への捕獲、伝導帯への熱的再放出の過程を繰返し、再結合過程を経て熱平衡状態へ戻るものとする。

図 2.2 に、光照射下での過剰電子の振舞いを解析するにあたって考慮する過程を模式的に示す。  
(a)は光照射によるキャリア生成過程である。励起光は禁制帯幅以上のエネルギーを持ち、その強度は正弦波的な時間変化をする。変調光の変調角周波数を  $\omega$  とすると、光キャリアの生成割合は定常成分と変調成分が重畳した  $\Gamma_{ac} + \Gamma_{ac} \exp(i\omega t)$  の形に表すことができる。局在準位を持つ系では、禁制帯幅以上のエネルギーを持つ励起光照射に対し、バンド準位間での電子遷移の他に、局在準位とバンド準位との間の電子遷移も可能である。しかし、局在準位とバンド準位との状態密度は大きく異なるため、光キャリアの生成はバンド準位間励起によるものが主であると考えてよい。  
(b)は伝導帯と浅い局在準位との間での電子の捕獲、熱的再放出の過程を、(c)は伝導帯の電子に対する再結合過程を表す。

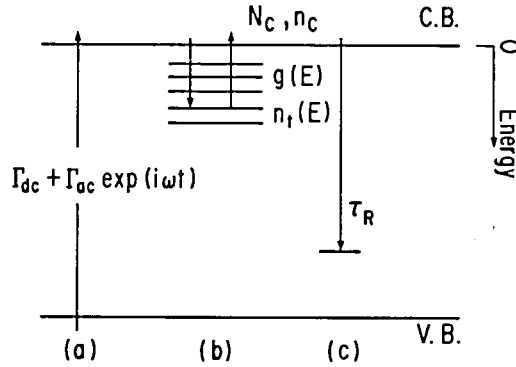


図 2.2 変調光電流の解析において考慮した過程を示す模式図。  
(a)はキャリア生成過程, (b)は伝導帯と局在準位の間でのキャリアの捕獲, 熱的再放出過程, (c)は再結合過程。

エネルギー軸の原点を伝導帯端に, 向きを価電子帯方向にとる。エネルギー  $E$  にある局在準位の状態密度を  $g(E)$ , 捕獲電子密度を  $n_l(E)$  と表す。十分弱い励起光強度を用いる場合, 再結合過程は単分子的反応と考えるとよく, 再結合時間を  $\tau_R$  とする。伝導帯の電子に対する速度方程式は次のように書くことができる。

$$\frac{dn_c}{dt} = \Gamma_{dc} + \Gamma_{ac} \exp(i\omega t) - \int_0^{E_d} \frac{dn_l(E)}{dt} dE - \frac{n_c - n_{co}}{\tau_R} \quad (2.1)$$

ここで,  $n_c$  は伝導帯の電子密度,  $n_{co}$  は熱平衡状態での伝導帯の電子密度である。式 (2.1) の右辺第 3 項の積分は図 2.2 の過程 (b) と対応するもので, 電子に対する境界準位 (electron demarcation level)  $E_d$  までのエネルギー範囲の, 捕獲準位として働く局在準位にある捕獲電子の時間変化を表す。また, エネルギー  $E$  の局在準位にある捕獲電子に対する速度方程式は, 次式のように表せる。

$$\frac{dn_l(E)}{dt} = n_c [g(E) - n_l(E)] v_{th} \sigma_e - N_c v_{th} \sigma_e n_l(E) \exp(-E/k_B T) \quad (2.2)$$

上式中,  $v_{th}$  はキャリアの熱速度,  $\sigma_e$  は局在準位の電子捕獲断面積,  $N_c$  は伝導帯端の状態密度,  $k_B$  はボルツマン (Boltzmann) 定数である。右辺第一項は伝導電子の捕獲過程を, 第二項は捕獲電子の伝導帯への熱的再放出過程を表す。式 (2.2) は, エネルギー  $E$  の異なる各局在準位に対して成り立ち, 式 (2.1) と連立させて解くことにより  $n_c$  および  $n_l(E)$  に対する表式を得ることができる。キャリアの生成割合が定常成分と変調成分の和で表されていることに対応して  $n_c$  および  $n_l(E)$  も次の形となることが予想される。

$$n_c = n_{cd} + n_{ca} \exp(i\omega t) \quad (2.3)$$



$$n_i(E) = n_{ia}(E) + n_{ia}(E) \exp(i\omega t) \quad (2.4)$$

ここで,  $n_{ca}$ ,  $n_{ia}(E)$  は定常成分を表し,  $n_{ca}$ ,  $n_{ia}(E)$  は変調成分の強度を表す。式 (2.3), (2.4) を式 (2.1) に代入し定常成分と変調成分とを分離することにより

$$\Gamma_{ac} = (n_{ca} - n_{co}) / \tau_R \quad (2.5)$$

$$\left(i\omega - \frac{1}{\tau_R}\right) n_{ca} = \Gamma_{ac} - i\omega \int_0^{E_d} n_{ia}(E) dE \quad (2.6)$$

を得る。同様に, 式 (2.2) へ式 (2.3) および (2.4) を代入して定常成分と変調成分とを分離することにより, それぞれ

$$n_{ca} \{g(E) - n_{ia}(E)\} v_{th} \sigma_e = N_c v_{th} \sigma_e \exp(-E/k_B T) n_{ia}(E) \quad (2.7)$$

$$\left[i\omega + \{n_{ca} + N_c \exp(-E/k_B T)\} v_{th} \sigma_e\right] n_{ia}(E) = n_{ca} \{g(E) - n_{ia}(E)\} v_{th} \sigma_e \quad (2.8)$$

となる。ただし, 第2高調波成分は省略した。定常状態での伝導帯の電子数  $n_{ca}$  に対し, 擬フェルミ準位 (quasi-Fermi level),  $E_{fn}$  を次式により定義する。

$$n_{ca} = N_c \exp(-E_{fn}/k_B T) \quad (2.9)$$

式 (2.7) より, 定常状態での各局在準位の捕獲電子密度  $n_{ia}(E)$  は,

$$n_{ia}(E) = \frac{g(E)}{1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}} \quad (2.10)$$

である。式 (2.8) を  $n_{ia}(E)$  についての表式に直し, これを式 (2.6) に代入し, 式 (2.9) および (2.10) を考慮することにより  $n_{ca}$  に対する表式として次式が得られる。

$$n_{ca} = \frac{\Gamma_{ac}}{(A^2 + B^2)^{1/2}} \exp(-i\phi) \quad (2.11)$$

ここで,

$$A = \frac{1}{\tau_R} + \int_0^{E_d} \frac{D^2 v_{th} \sigma_e}{1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}} \frac{\exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}}{D^2 + [1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}]^2} g(E) dE \quad (2.12)$$

$$B = \omega \left(1 + \frac{1}{n_{ca}} \int_0^{E_d} \frac{\exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}}{D^2 + [1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}]^2} g(E) dE\right) \quad (2.13)$$

および

$$\tan \phi = B/A \quad (2.14)$$

である。なお上式中,  $D$  は次式で定義される関数である。

$$D = \frac{\omega}{N_c v_{th} \sigma_e \exp(-E_{fn}/k_B T)} \quad (2.15)$$

ここで、 $D$ は変調角周波数と、擬フェルミ準位の位置する局在準位にある捕獲電子の伝導帯への熱的放出率との比である。式(2.11)が、変調光電流に対する厳密な表式であるが、局在準位との関係をより明確にするために、式(2.12)および(2.13)で表される $A$ 、 $B$ に対し近似を行う。これを $D \gg 1$ の場合と $D \ll 1$ の場合に分けて考える。

### I. $D \gg 1$ の場合

まず、 $B$ に対する表式(2.13)の右辺第二項の被積分関数を $G_1(E)$ とおき、その性質を調べる。

$$G_1(E) = \frac{\omega}{n_{ca}} \frac{\exp\{(E_{fn}-E)/k_B T\}}{D^2 + [1 + \exp\{(E_{fn}-E)/k_B T\}]^2} \quad (2.16)$$

式(2.9)および(2.15)を用いることにより、式(2.16)は次のように書き直すことができる。

$$G_1(E) = \frac{D v_{th} \sigma_e \exp\{(E_{fn}-E)/k_B T\}}{D^2 + [1 + \exp\{(E_{fn}-E)/k_B T\}]^2} \quad (2.17)$$

$G_1(E)$ は上に凸の関数であり、極大値をとるエネルギー位置は、

$$E_{max} = E_{fn} - k_B T \ln \sqrt{1+D^2} \quad (2.18)$$

である。 $D \gg 1$ の場合の $E_{max}$ を改めて $E_\omega$ と定義すると、式(2.18)より

$$E_\omega = k_B T \ln(N_c v_{th} \sigma_e / \omega) \quad (2.19)$$

を得る。 $E_\omega$ の物理的意味は、式(2.19)を次のように書き直すと明らかである。

$$\omega = N_c v_{th} \sigma_e \exp(-E_\omega/k_B T) \quad (2.20)$$

すなわち、 $E_\omega$ は、変調角周波数に等しい熱的放出率を持つ局在準位のエネルギー位置に相当する。式(2.20)を用いて、式(2.15)を書き直すと、

$$D = \frac{N_c v_{th} \sigma_e \exp(-E_\omega/k_B T)}{N_c v_{th} \sigma_e \exp(-E_{fn}/k_B T)} = \exp\{(E_{fn}-E_\omega)/k_B T\} \quad (2.21)$$

となり、 $D$ は、エネルギー $E_\omega$ と $E_{fn}$ の局在準位にある捕獲電子の熱的放出率の比に相当する量であることが分かる。

関数 $G_1(E)$ の性質を知るために行った数値計算の結果を、図2.3に示す。計算にあたって用いた、いくつかの数値は、 $E_{fn}=0.8\text{eV}$ 、 $k_B T=30\text{meV}$ および $N_c v_{th} \sigma_e=10^{11}\text{sec}^{-1}$ である。図2.3より明らかとなおり、 $G_1(E)$ は $E_\omega$ で急峻な極大値を持つ関数であり、次式のように $\delta$ 関数で近似することができる。

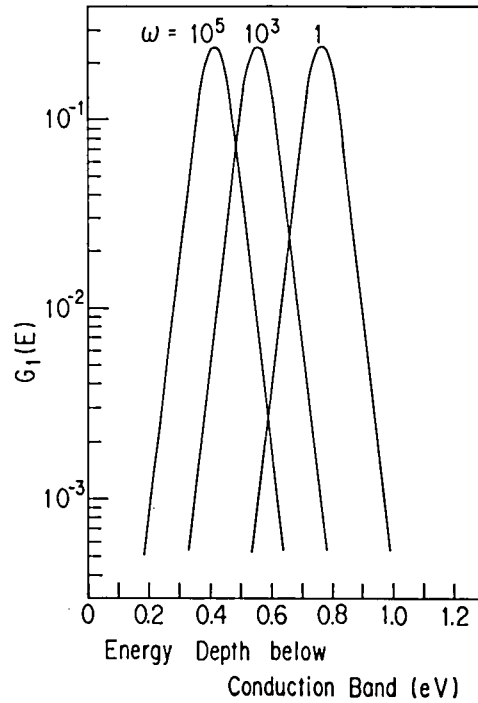


図 2.3 いくつかの変調周波数での、関数  $G_1(E)$  の数値計算例。

$$G_1(E) = J_1 \delta(E - E_\omega) \quad (2.22)$$

定数  $J_1$  は、 $D \gg 1$  の場合  $(\pi/2)k_B T v_{th} \sigma_e$  である。

状態密度  $g(E)$  は、 $E_\omega$  の近傍  $k_B T$  程度のエネルギー範囲で急激な変化をしないものとする。式 (2.16), (2.22) を用いることにより、式 (2.13) で与えられる  $B$  は近似的に次のように簡単化することができる。

$$B = \omega + (\pi/2)k_B T v_{th} \sigma_e g(E_\omega) \quad (2.23)$$

次に、 $A$  に対する表式 (2.12) 中の積分項に含まれている、次式で表される関数  $G_2(E)$  について考える。

$$G_2(E) = \frac{D^2}{1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}} \frac{\exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}}{D^2 + [1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}]^2} \quad (2.24)$$

$D$  は式 (2.21) で与えられることを考慮して、 $G_2(E)$  についての数値計算の結果を図 2.4 に示す。計算において用いた、いくつかの数値は  $E_{fn} = 0.8 \text{ eV}$  および  $k_B T = 30 \text{ meV}$  であり、図 2.4 では  $E_\omega$  を数点変化させて、それぞれの場合の計算結果を示した。 $G_2(E)$  は  $E_\omega$  と  $E_{fn}$  の中間領域で 1 の値をとり、 $E_\omega$  より低エネルギー側および  $E_{fn}$  より高エネルギー側で急激に減少している。関数  $G_2(E)$  の示すこのような性質から、 $A$  に対する表式 (2.12) は次のように近似することができる。



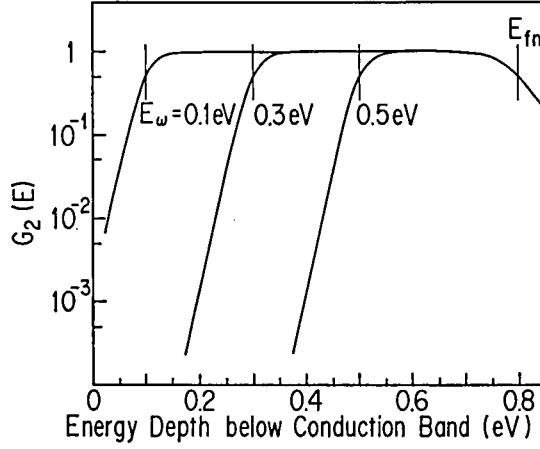


図 2.4 いくつか異なる  $E_w$  のエネルギー位置に対する  $G_2(E)$  の数値計算例。

$$A = \frac{1}{\tau_R} + \int_{E_w}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE \quad (2.25)$$

この結果、式 (2.14)、(2.23) および (2.25) から位相差は次のような簡単な形に整理することができる。

$$\tan \phi = \frac{\omega + (\pi/2) k_B T v_{th} \sigma_e g(E_w)}{(1/\tau_R) + \int_{E_w}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE} \quad (2.26)$$

この式が本章の主題である位相差解析法における基本式となるものであり、この式に基づいた局在準位分布の評価法について 2.3 節で述べる。

## II. $D \ll 1$ の場合

$D \ll 1$  の状態は式 (2.15) から明らかなように、擬フェルミ準位  $E_{fn}$  の位置にある局在準位に捕獲された電子の、伝導帯への熱的放出率が変調角周波数に比べて十分大きい状況に相当する。このことは、伝導帯端から擬フェルミ準位までの間にある局在準位での捕獲電子は、変調周期内に十分伝導帯へ熱的に再放出され得ることを意味する。 $A$ 、 $B$  に対する表式 (2.12) および (2.13) は次式のように近似できる。

$$A = 1/\tau_R \quad (2.27)$$

$$B = \omega \left( 1 + \frac{1}{n_{cd}} \int_0^{E_d} \frac{\exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}}{[1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}]^2} g(E) dE \right) \quad (2.28)$$

式 (2.28) において、 $\exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}/[1 + \exp\{(E_{fn} - E)/k_B T\}]^2$  は  $E = E_{fn}$  で鋭い極大値を持つ関数であり、 $\delta$  関数を用い次のように近似することができる。

$$\frac{\exp\{(E_{fn}-E)/k_B T\}}{[1+\exp\{(E_{fn}-E)/k_B T\}]^2} = J_2 \delta(E-E_{fn}) \quad (2.29)$$

定数  $J_2$  は、式 (2.29) の両辺の積分から容易に求まり、 $k_B T$  である。 $D \gg 1$  の場合と同様、 $g(E)$  は  $E_{fn}$  の近傍  $k_B T$  程度のエネルギー範囲で急激に変化せず、緩やかなエネルギー依存性を持つものとする、式 (2.29) を用いて式 (2.28) をさらに近似することができ、次式を得る。

$$B = \omega \{1 + (k_B T / n_{cd}) g(E_{fn})\} \quad (2.30)$$

この結果、式 (2.14), (2.27) および (2.30) から位相差に対する表式として

$$\tan \phi = \omega \tau_R \{1 + (k_B T / n_{cd}) g(E_{fn})\} \quad (2.31)$$

を得る。位相差は、擬フェルミ準位の位置する局在準位の状態密度と密接に関係することを示している。

### 2.2.2 変調光電流の位相差と局在準位の関係<sup>14~16)</sup>

ここでは、前節において  $D \gg 1$  の場合に得られた位相差に対する表式 (2.26) の持つ物理的意味について考察する。

$n_{cd}$  に対して式 (2.9) を、 $\omega$  に対して式 (2.20) を考慮し、式 (2.26) の右辺の分子を整理すると、式 (2.26) は次のように書き直すことができる。

$$\tan \phi = \frac{\omega [1 + (\pi/2)(1/n_{cd}) k_B T g(E_\omega) \exp\{(E_\omega - E_{fn})/k_B T\}]}{(1/\tau_R) + \int_{E_\omega}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE} \quad (2.32)$$

右辺の分子における  $k_B T g(E_\omega) \exp\{(E_{fn} - E_\omega)/k_B T\}$  は、 $E_\omega$  を中心とする  $k_B T$  のエネルギー幅に含まれる局在準位に捕獲されている電子密度を表しており、これを  $n_\omega$  とおく。さらに、式 (2.32) の分母を

$$1/\tau_\omega = 1/\tau_R + \int_{E_\omega}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE \quad (2.33)$$

とおくと、式 (2.32) は

$$\tan \phi = \omega (1 + n_\omega / n_{cd}) \tau_\omega \quad (2.34)$$

となる。この式は、系の実効的応答時間が  $(1 + n_\omega / n_{cd}) \tau_\omega$  であることを意味している。Rose は、伝導帯と擬熱平衡状態になり得る捕獲準位を含む系での、見かけの応答時間  $\tau_{obs}$  と伝導帯の電子の真の寿命  $\tau_f$  との間には次の関係のあることを指摘した<sup>17)</sup>。

$$\tau_{obs} = (1 + n_{st} / n_c) \tau_f \quad (2.35)$$

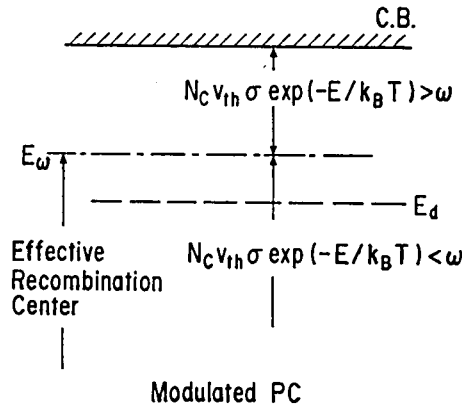


図 2.5 変調光電流における局在準位の役割を示す模式図。

ここで、 $n_{st}$  は浅い電子捕獲準位での電子密度である。変調光電流での実効的応答時間はまさに式 (2.35) の形をとっていることから、 $\tau_e$  は変調光電流におけるキャリア寿命になっており、また、 $E_\omega$  近傍の局在準位が変調光電流での実効的捕獲準位の役割を担っていることが推測される。実際、 $E_\omega$  より深いエネルギーにある局在準位では、伝導帯への熱的放出率が変調角周波数に比較して小さくなるため、捕獲された電子は変調周期内に再び自由電子となることができない。このため、 $E_\omega$  より深いエネルギーの局在準位は、変調光電流では実効的に再結合中心と同じ役割を担うことになる。式 (2.33) の右辺第 2 項はこのような意味を持つ。

逆に、 $E_\omega$  より浅いエネルギーの局在準位では、変調角周波数に比べ十分大きい熱的放出率を持つため、変調周期内に電子の捕獲、伝導帯への熱的再放出の過程が頻繁に起こる。この結果、これらの局在準位は伝導帯と擬熱平衡状態にあると考えられ、電子捕獲準位の役割を担う。捕獲電子の大部分は  $E_\omega$  近傍の電子捕獲準位に存在し、さらに、その熱的放出率は変調角周波数に近いいため、 $E_\omega$  近傍の局在準位の捕獲電子の存在がより強調されて位相差に反映されると理解することができる。

以上述べてきた変調光電流における局在準位の役割を模式的に整理すると、図 2.5 のようになる。定常光電流を考える場合、捕獲準位と再結合準位を区別するために用いられる境界準位 (demarcation level)  $E_d$  に代って、変調光電流を考える上では  $E_\omega$  が実効的な境界準位となる。定常光電流では捕獲準位として働く局在準位も、変調光電流では  $E_\omega$  により、さらにその役割が二分されることになる。

### 2.3 連続した局在準位分布の評価法<sup>14)</sup>

前節までの議論から明らかなように、変調光電流の位相差は、 $D \gg 1$  の場合はエネルギー  $E_\omega$  の局在準位の状態密度と、また  $D \ll 1$  の場合にはエネルギー  $E_{fn}$  の局在準位の状態密度と密接に関

係する。このことから、測定条件を変えることにより、 $E_0$  または  $E_{fn}$  のエネルギー位置を変化させ、禁制帯内を掃引することができれば、その際観測される位相差の解析から局在準位分布の評価が可能となる。

$D \ll 1$  の場合の式 (2.31) を書き直すと

$$g(E_{fn}) = \frac{n_{cd}}{k_B T} \left( \frac{1}{\omega \tau_R} \tan \phi - 1 \right) \quad (2.36)$$

となり、 $E_{fn}$  を掃引する場合、位相差は直接  $E_{fn}$  のエネルギー位置の局在準位の状態密度と関係する。 $E_{fn}$  のエネルギー位置を変化させるためには、励起光強度あるいは温度を変化させることになる。しかし、このような測定条件の変化に伴い、式 (2.36) に含まれる  $n_{cd}$  および  $\tau_R$  も同時に変化するため、 $E_{fn}$  の移動に伴う  $n_{cd}$  および  $\tau_R$  の変化も評価する必要があるが、容易ではない。

したがって、 $D \gg 1$  の場合の式 (2.26) を基本式として、 $E_0$  の掃引に対応した位相差の測定から局在準位分布の評価を行うこととする。 $E_0$  の定義式 (2.19) から明らかなように、エネルギー  $E_0$  の掃引は温度または変調周波数の変化により可能である。しかし、温度変化により  $E_0$  の掃引を行う場合、 $E_{fn}$  掃引の場合と同様、伝導電子に対する寿命  $\tau_R$  および各局在準位を特徴づける電子捕獲断面積  $\sigma_e$  も温度によって変化する可能性がある。連続的な局在準位分布を持つ系においては、これらの量の温度変化を確実に評価しておかないと、得られた結果の信頼性が損なわれる。そのうえ、 $\tau_R$  および  $\sigma_e$  の温度依存性の評価のためには、別の独立した測定が必要である。このため、 $E_0$  の掃引は、等温下において変調周波数を変化させて行うこととした。等温下での測定においては、電子捕獲断面積の温度依存性に関して問題は生ぜず、また一定の励起光強度のもとで測定を行うことにより、 $\tau_R$  を一定に保つことが可能であるため、解析上のあいまいさを減らすことができる。

以下、具体的な評価手順について述べる。実際の測定では、変調角周波数  $\omega_j (j=1, 2, \dots, N)$  を逐次変化させて変調光電流の位相差  $\phi_j$  と強度  $I_j$  を測定する。ここで、添字  $j$  は変調角周波数の増加に対応させている。このように、測定は離散的な変調周波数について行うから、位相差の表式 (2.26) の分母に相当する式 (2.25) の積分は、変調角周波数が  $\omega_j$  の場合、次のような和の形に表すことができる。

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{\tau_R} + \int_{E_j}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE \\ &= \frac{1}{\tau_R} + \int_{E_1}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE + \int_{E_j}^{E_1} v_{th} \sigma_e g(E) dE \\ &= \frac{1}{\tau_{RO}} + \sum_{s=2}^j v_{th} \sigma_e g(E_{s-1}) |E_s - E_{s-1}| \end{aligned} \quad (2.37)$$

ここで、 $\tau_{RO}$  は

$$\frac{1}{\tau_{RO}} = \frac{1}{\tau_R} + \int_{E_1}^{E_{fn}} v_{th} \sigma_e g(E) dE \quad (2.38)$$

と定義される量であり、 $E_j$  は変調角周波数が  $\omega_j$  の場合の  $E_\omega$  のエネルギー位置である。式 (2.37) を導くにあたっては、エネルギーが  $E_{s-1}$  と  $E_s$  の間で状態密度は  $g(E_{s-1})$  であると近似した。式 (2.37) は、式 (2.19) を用いて次のように書くことができる。

$$A = \frac{1}{\tau_{RO}} + \sum_{s=2}^j k_B T v_{th} \sigma_e g(E_{s-1}) \ln(\omega_s / \omega_{s-1}) \quad (2.39)$$

この結果、変調角周波数が  $\omega_j$  の時の位相差は、式 (2.23), (2.26) および (2.39) より

$$\tan \phi_j = \frac{\omega_j + (\pi/2) k_B T v_{th} \sigma_e g(E_j)}{(1/\tau_{RO}) + \sum_{s=2}^j k_B T v_{th} \sigma_e g(E_{s-1}) \ln(\omega_s / \omega_{s-1})} \quad (2.40)$$

となる。これより、次の関係式が得られる。

$$\tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_1) = \frac{2}{\pi k_B T} (\tan \phi_1 - \omega_1 \tau_{RO}) \quad (2.41 a)$$

$$\tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_j) = \frac{2}{\pi k_B T} \left[ \left\{ 1 + k_B T \sum_{s=2}^j \ln(\omega_s / \omega_{s-1}) \tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_{s-1}) \right\} \tan \phi_j - \omega_j \tau_{RO} \right] \quad (j=2, 3, \dots, N) \quad (2.41 b)$$

もし、 $E_\omega$  (ここでは  $E_j$ ) がそれほど伝導帯に接近していない場合、あるいは  $E_\omega$  の位置する局在準位の状態密度がそれほど小さくない場合には、式 (2.41 a), (2.41 b) の右辺の最後の項を省略することができ、それぞれ

$$\tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_1) = \frac{2}{\pi k_B T} \tan \phi_1 \quad (2.42 a)$$

$$\tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_j) = \frac{2}{\pi k_B T} \left\{ 1 + k_B T \sum_{s=2}^j \ln(\omega_s / \omega_{s-1}) \tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_{s-1}) \right\} \tan \phi_j \quad (j=2, 3, \dots, N) \quad (2.42 b)$$

となる。この両式が、実際の測定データの解析に用いる基本式である。

$\omega_j$  を変化させて得られる  $\phi_j$  の測定結果に対し、式 (2.42 a), (2.42 b) を用いることにより、エネルギー  $E_j$  での局在準位の状態密度に比例した  $\tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_j)$  を逐次求めていくことができる。

以上に述べた手順に従い計算される  $\tau_{RO} v_{th} \sigma_e g(E_j)$  が、妥当なのかどうかを何らかの手段で評価しておく必要がある。この目的のため、次に述べる手法を用いた。

変調光電流の測定では、位相差の他に変調光電流強度も測定される。変調角周波数  $\omega_j$  で測定される変調光電流強度  $I_j$  を、 $\omega_1$  での測定値  $I_1$  で規格化したものを  $(I_j)_{exp}$  とする。一方、理論的な変調光電流強度は式 (2.11) より次のように書くことができる。

$$I_{ac} = \frac{C}{(A^2 + B^2)^{1/2}} \quad (2.43)$$

ここで、 $C$ は定数である。 $A$ 、 $B$ として、それぞれ式(2.23)、(2.39)を用いることにより、変調角周波数が $\omega_j$ の時の $I_{ac}$ は次のようになる。

$$I_{ac} = \frac{\tau_{RO} C}{[ \{ 1 + k_B T \sum_{s=2}^j \ln(\omega_s / \omega_{s-1}) \tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_{s-1}) \}^2 + \{ \omega_j \tau_{RO} + (\pi/2) k_B T \tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_j) \}^2 ]^{1/2}} \quad (2.44)$$

式(2.42 a), (2.42 b)の場合に対応して、 $\omega_j \tau_{RO}$ の項が無視できるときは、

$$I_{ac} = \frac{\tau_{RO} C}{[ \{ 1 + k_B T \sum_{s=2}^j \ln(\omega_s / \omega_{s-1}) \tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_{s-1}) \}^2 + \{ (\pi/2) k_B T \tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_j) \}^2 ]^{1/2}} \quad (2.45)$$

である。式(2.42 a), (2.42 b)を用いて、測定値から計算された $\tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_j)$ から $I_{ac}$ の理論値を、式(2.45)により計算することができる。 $(I_j)_{exp}$ の場合と同様、各 $\omega_j$ での $I_{ac}$ を $\omega_1$ での $I_{ac}$ により規格化し、これを $(I_j)_{cal}$ とする。各 $\omega_j$ での実験値 $(I_j)_{exp}$ と理論値 $(I_j)_{cal}$ とがよい一致を示すならば、式(2.42 a), (2.42 b)を用いて計算された $\tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_j)$ は妥当であると見なすことができる。

もし、一致が良くない場合には、式(2.41 a), (2.41 b)に含まれる $\omega_j \tau_{RO}$ の項を無視してはならないことになるが、残念ながら $\tau_{RO}$ を独立に評価することができない。したがって、 $\omega_j \tau_{RO}$ の項が無視できない一般的な場合の計算処理は、図2.6に示す手順に従うこととする。すなわち、 $\tau_{RO}$ を実験パラメータと見なし、最初、適当な値を $\tau_{RO}$ に与える。各 $\omega_j$ での測定値 $\phi_j$ から、式(2.41 a), (2.41 b)を用いて $\tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E_j)$ を計算する。それと同時に、式(2.44)により

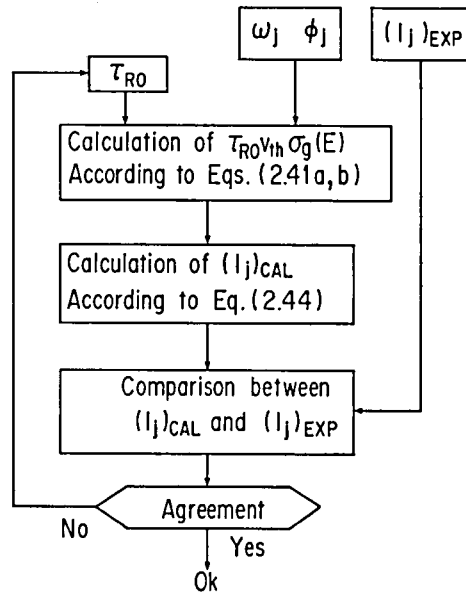


図 2.6  $\tau_{RO}$  をパラメータとして、 $\tau_{RO} v_{th} \sigma_{eg}(E)$  スペクトルを計算するための手順。

$(I_f)_{cal}$  を計算する。 $(I_f)_{cal}$  と  $(I_f)_{exp}$  の比較を行い、両者の差がある許容誤差範囲を越える場合は、手順の最初に戻り、 $\tau_{RO}$  に別の値に与えて  $\tau_{RO}v_{th}\sigma_{eg}(E_f)$ 、 $(I_f)_{cal}$  を再計算する。これを、 $(I_f)_{exp}$  と  $(I_f)_{cal}$  との一致が得られるまで繰返す。両者の一致が得られたときの  $\tau_{RO}$  を用いて計算された  $\tau_{RO}v_{th}\sigma_{eg}(E_f)$  が、求める局在準位分布を与えることになる。

## 2.4 考 察

変調光を用いた初期的な光電流の観測は、Schultz<sup>18)</sup> および van der Paw<sup>19)</sup> によって単結晶 Ge および Si について適用され、キャリア寿命の評価がなされている。この手法は、現在でも一般に結晶半導体のキャリア寿命を評価するのに用いられている。Niekisch ら<sup>20-22)</sup> は、この手法を発展させ、局在準位分布を評価することを試みている。彼らは、擬熱平衡状態における変調光電流の解析を行った。擬熱平衡状態は、2.2.1項での  $D \ll 1$  の場合に相当し、過剰キャリアは主に擬フェルミ準位の局在準位に捕獲されており、このため、この準位の状態密度が変調光電流強度に関係することを示した。実際の測定では、系の擬熱平衡状態を実現するため、十分低周波の変調光を使用し、温度変化により擬フェルミ準位を変化させながら、変調光電流強度と定常光電流強度の比を測定した。その結果の解析から、局在準位分布を評価している。変調光電流における位相差ではなく、光電流強度を扱うため、位相差には含まれないキャリアの移動度が光電流強度に関係する。変調光電流と定常光電流との比をとっているのは、移動度の温度変化の影響を除くためである。

Niekisch らの方法も含め、変調光電流の解析から局在準位の状態密度分布を評価するための実験では、温度変化により  $E_{\infty}$  または  $E_{fn}$  のエネルギー位置を変化させるか、あるいは等温下で変調周波数変化により  $E_{\infty}$  のエネルギー位置を変化させるかのいずれかの手段をとることになる。これは丁度、過渡容量分光法での各局在準位の識別において、捕獲キャリアの熱的放出率の違いを、温度を変化させて検出しようとする DLTS(deep level transient spectroscopy) 法<sup>23)</sup> と、応答時間の違いから検出しようとする ICTS 法<sup>5)</sup> との関係に類似である。局在準位が相互に離散的なエネルギー位置をとる結晶半導体に対して適用するときは、温度掃引あるいは、等温下で応答時間または変調周波数の違いにより各局在準位を識別することは可能であり、また各局在準位を特徴づけている電子または正孔に対する捕獲断面積も個々の準位について評価することができる。測定装置上の制約から、一般的に狭いエネルギー範囲しか見られない等温下での方法に対し、温度は広範囲に変化させ得るため、結晶半導体の評価には DLTS 法などの温度掃引法がよく用いられている。しかし、アモルファス半導体では一般的に局在準位はエネルギー的に連続しており、かつ各局在準位のキャリア捕獲断面積も温度依存性を持つ可能性もある。このため、温度掃引法をアモルファス半導体に適用しようとする場合には、各局在準位のキャリア捕獲断面積の温度依存性のために、測定結果の解析から純粋に局在準位の状態密度分布のみを評価するのは非常に困難となる。これを避けるため、アモルファス半導体での局在準位の状態密度分布の評価には、等温下での測定手法を採用す



ることが望ましい。

つぎに、位相差解析法による局在準位状態密度分布の評価における解析精度を知るために、いくつかの代表的な局在準位分布について数値計算による評価を行った。やり方としては、まず与えられた局在準位分布について、変調周波数変化に伴う位相差の変化を、式(2.12)、(2.13)および(2.14)を用いて計算する。その結果得られる位相差の変調周波数依存性を測定データとみなし、2.3節で得た関係式(2.42 a)、(2.42 b)に従って局在準位の状態密度分布に相当する  $\tau_{RO}v_{th}\sigma g(E)$  を計算し、はじめに与えた局在準位分布との比較を行った。

(1) 単一準位:  $g(E)=g_0\delta(E-E_0)$

状態密度  $g_0=10^{15}\text{cm}^{-3}$  の単一準位が、エネルギー位置  $E_0=0.5\text{eV}$  にある場合を考える。数値計算で用いた定数は、 $k_B T=25\text{meV}$ ,  $E_{fn}=0.7\text{eV}$ ,  $N_c=10^{20}\text{cm}^{-3}$ ,  $v_{th}=10^7\text{cm sec}^{-1}$ ,  $\sigma=10^{-15}\text{cm}^2$

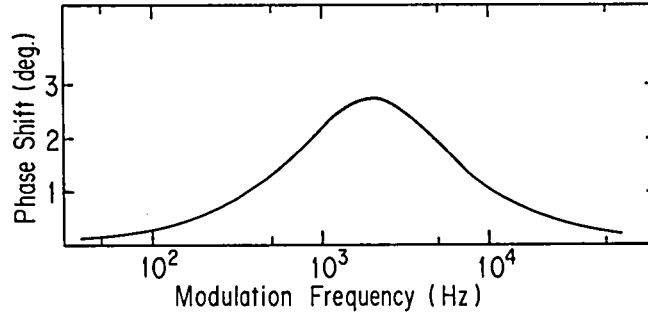


図 2.7(a) 単一準位の場合に予想される位相差の変調周波数依存性の数値計算結果。

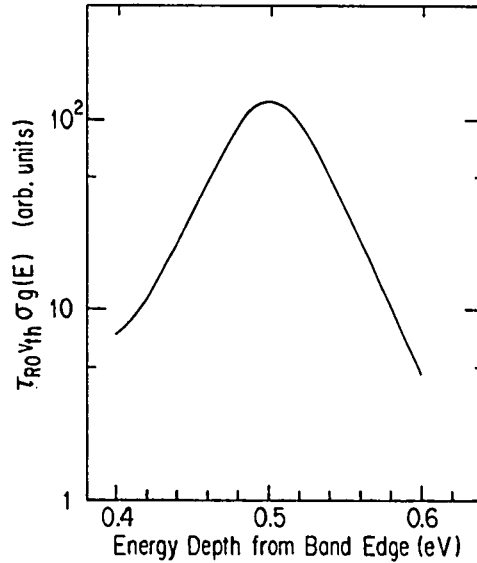


図 2.7(b) (a)の結果から、再計算により求めた  $\tau_{RO}v_{th}\sigma g(E)$  スペクトル。

および  $\tau_R=10^{-8}\text{sec}$  である。このような単一準位が存在する場合に、変調周波数を変化させ  $E_0$  を掃引する時に予想される変調光電流の位相差変化の計算結果を図 2.7 (a) に示す。図 2.7 (b) はこの結果を基に再計算した  $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  のエネルギー依存性である。はじめに与えた  $\delta$  関数型の単一準位はエネルギー的に広がりを持つものとして評価されてしまうことが分かる。この原因は、位相差に対する表式 (2.14) の分母、分子の積分項に含まれている関数、 $G_1(E)$  および  $G_2(E)$  に施した近似にある。すなわち、図 2.3 に示すエネルギー依存性を持つ  $G_1(E)$  を  $\delta$  関数として、また図 2.4 に示すエネルギー依存性を持つ  $G_2(E)$  を  $E_0$  と  $E_{fn}$  との間でのみ 1 の値をとる関数であると、それぞれ近似した結果である。図 2.7 (b) で、0.5eV より低エネルギー側での勾配は  $G_2(E)$  の  $E_0$  より低エネルギー側の傾斜と対応しており、0.5eV より高エネルギー側での勾配は  $G_1(E)$  の高エネルギー側の傾斜に対応し、非対称である。図 2.7 (b) の  $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  スペクトルの半値幅は約  $2.8k_B T$  であり、位相差解析法による局在準位分布評価における分解能を与えている。

## (2) 箱型分布: $g(E)=g_0$ ( $E_1 < E < E_2$ )

エネルギー範囲が 0.4~0.6eV において、状態密度が一定 ( $g_0=10^{19}\text{cm}^{-3}\text{eV}^{-1}$ ) である場合を考える。計算において用いた定数は、 $k_B T=15\text{meV}$ ,  $E_{fn}=0.9\text{eV}$ ,  $N_c=10^{20}\text{cm}^{-3}$ ,  $v_{th}=10^7\text{cm sec}^{-1}$ ,  $\sigma=10^{-16}\text{cm}^2$  および  $\tau_R=10^{-5}\text{sec}$  である。再計算により得られた  $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  スペクトルを図 2.8 に示す。図中には、与えた局在準位分布を破線で示すが、0.4eV および 0.6eV での段差部分では、(1) の場合で述べた位相差解析法のエネルギー分解能に比べ、状態密度変化が急激であるため、 $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  スペクトルにはぼけが生じている。また、バンド端に近づくにつれ、 $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  は見かけ上増加の傾向を示すが、これは式 (2.41 a), (2.41 b) の右辺での最後の項を省略した式 (2.42 a), (2.42 b) を用いて計算したためである。このことは、バンド端近傍での局在準位の状

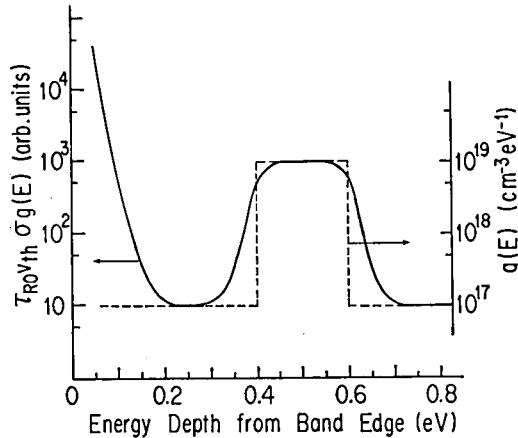


図 2.8 局在準位が箱型分布（破線で示す）の場合、位相差の変調周波数依存性をまず計算し、その結果から再計算により求めた  $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  スペクトル。

態密度が小さくなる場合には、 $\omega_f \tau_{RO}$  の項が無視できなくなることを示している。

(3) ガウス (Gauss) 型分布:  $g(E) = g_0 \exp\{-(E-E_0)^2/S\}$

$E_0 = 0.5 \text{ eV}$  のエネルギー位置で極大値をとるガウス型の局在準位分布を考える。計算に用いた定数は、 $g_0 = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $S = 10^{-2} \text{ eV}^2$  および  $\tau_R = 10^{-3} \text{ sec}$  で、その他の定数は(2)の場合と同じである。再計算によって得られた  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトルを図 2.9 に示す。状態密度のエネルギー変化は緩やかであるため、位相差解析法で得られた結果はよく元の局在準位分布を再現している。バンド端近傍では、状態密度が激減するため、(2)で述べたように  $\omega_f \tau_{RO}$  の項を無視した影響により、見かけ上  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  の増加となっている。

(4) 指数関数型分布:  $g(E) = N_c \exp(-E/E_c)$

バンド端から指数関数的に局在準位分布が減少している場合を考える。計算に用いた定数は、 $E_c = 100 \text{ meV}$  であり、その他の定数は(2)の場合と同じである。再計算により得られた  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトルを図 2.10 に示す。指数関数型の単調で、急激なエネルギー変化のない局在準位分布であるため、 $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトルは、バンド端のごく近傍まで十分元の局在準位分布を再現している。

以上、4つの局在準位分布の場合について、数値計算による検討を行ったが、対象とする局在準位分布が  $3k_B T$  程度のエネルギー範囲で急激に変化するものでなければ、位相差解析法を用いた局在準位分布の評価は、バンド端近傍を除き、元の局在準位分布をよく再現し得ることが明らかとなった。

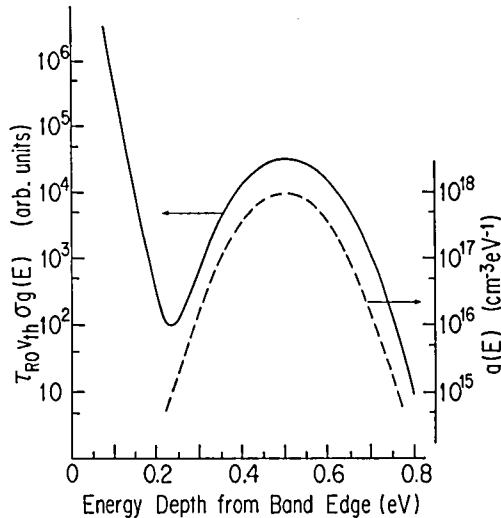


図 2.9 局在準位がガウス型分布（破線で示す）の場合、位相差の変調周波数依存性をまず計算し、その結果から再計算により求めた  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトル。

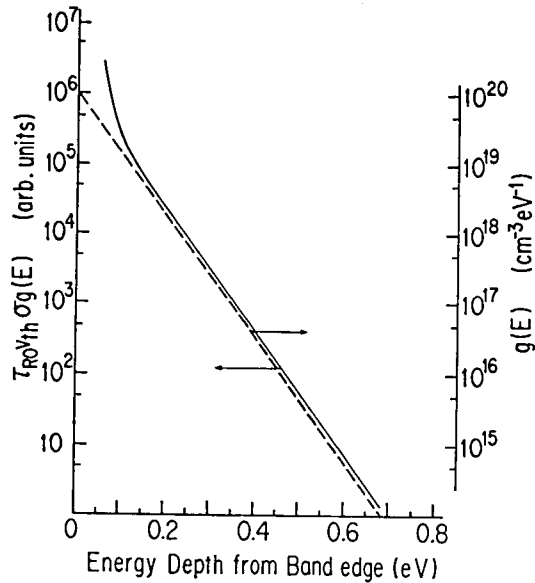


図 2.10 局在準位が指数関数型分布（破線で示す）の場合、位相差の変調周波数依存性をまず計算し、その結果から再計算により求めた  $\tau_{RoVth}\sigma g(E)$  スペクトル。

最後に、位相差解析法の特徴およびその適用性について考えてみたい。

位相差解析法はオーミック電極を持つ試料での変調光電流を解析するものであるから、過渡容量分光法の場合に必要なショットキー（Schottky）接合を持つ試料に比べて、測定用試料の準備は容易である。また、光電流測定が可能な系であれば適用可能であり、暗状態で高抵抗な絶縁性の高い試料の評価も可能である。したがって、禁制帯内に多くの局在準位を含み、擬フェルミ準位がほぼ禁制帯の中央に位置した真性のアモルファス半導体一般に適用することができる。

一方、位相差解析法を導く過程で用いた前提により、本評価法の適用にあたってはいくつかの制限を受ける。まず第一に、変調光電流の解析に先立ち、対象とする系の伝導は電子または正孔のいずれか一方が支配的であり、かつ、バンド伝導であることを仮定した。よって、ホッピング（hopping）伝導である系、あるいは、光電流に電子、正孔が同時に寄与する系に対しては、位相差解析法をそのまま用いることはできない。特に、後者の場合、単純に位相差解析法を適用すると、伝導帯側と価電子帯側の局在準位分布が重畳されてしまい、分離は困難である。

第二点は、捕獲断面積のエネルギー依存性についてである。2.2 節では、捕獲断面積のエネルギー依存性は一応無いものとして扱った。しかし、最近の水素化アモルファス・シリコンの欠陥準位の研究<sup>6)</sup>からは、捕獲断面積にもエネルギー依存性のあることが指摘されており、一般的には捕獲断面積はエネルギー依存性を持つとして取扱う必要がある。しかし、残念ながら位相差解析法では独立に、各局在準位の捕獲断面積の違いを評価することはできない。2.2 節での解析過程から明ら

かなとおり、捕獲断面積  $\sigma$ 、および今一つの未定々数である  $\tau_{RO}$  は、局在準位の状態密度  $g(E)$  と常に積の形で現れているためである。だが、見方を変えれば、位相差解析法では局在準位の状態密度と、その準位に付随した量である捕獲断面積との積  $g(E)\sigma(E)$  を評価するとも考えることができる。局在準位分布の評価結果は、その物質の光電特性、あるいは素子を構成した場合の動作特性を解析するための基礎データとなるが、その際考慮するキャリア輸送過程では、キャリア捕獲過程あるいは熱的放出過程において、 $g(E)\sigma(E)$  の形で取扱われる。このため、位相差解析法で評価される、 $\tau_{RO}v_{th}\sigma(E)g(E)$  スペクトルは、もし捕獲断面積にエネルギー依存性があったとしても、実用上支障はないと言える。

## 2.5 結 言

本章では、アモルファス半導体でのエネルギー的に連続な局在準位分布を評価するための手法の開発を目的として、変調光電流の解析を行った。得られた結果は次のように要約することができる。

(1) 電子または正孔のいずれかが支配的なキャリアであり、バンド伝導である系について、変調光電流の解析を行った。その結果、変調光電流の位相差は測定条件で決まる特定のエネルギー位置の局在準位の状態密度と密接に関係することを示す、単純な表式 (2.26) および (2.31) を導くことができた。

(2) 特に、変調周波数がそれほど低周波ではない場合には、 $E_0 = k_B T \ln(N_c v_{th} \sigma / \omega)$  で定義されるエネルギー位置にある局在準位の状態密度が位相差に強く反映される。このエネルギー  $E_0$  は、変調光電流における実効的な境界準位となっている。局在準位の役割は、 $E_0$  を境として捕獲準位と変調光電流での実効的な再結合中心とに二分される。 $E_0$  のエネルギー位置を掃引することによって観測される位相差の解析から、局在準位分布の評価が可能であることが明らかになった。

(3) 変調光電流の解析から得られた、位相差に対する表式 (2.26) を基に、実際の測定において、変調周波数変化に対する位相差の変化を観測し、これを解析することによって局在準位分布を評価する手法を位相差解析法として提案した。キャリア捕獲断面積がエネルギー依存性を持つ場合のあることを考慮すると、位相差解析法では、局在準位の状態密度とその捕獲断面積との積の量についてのエネルギー Spektrum が評価されることになる。

(4) 代表的ないくつかの局在準位分布について、数値計算によって位相差解析法の解析精度の検討を行った。バンド端に極端に近いエネルギー領域を除き、位相差解析法は、ほぼ良好に測定対象となる系の局在準位分布を再現し得ることを確認した。また、本解析法での分解能は、約  $3k_B T$  であると見積られた。

## 参 考 文 献

- 1) N. F. Mott and E. A. Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1979).
- 2) W. E. Spear and P. G. LeComber: *J. Non-Cryst. Solids* **8-10** (1972), 727.
- 3) A. Madan and P. G. LeComber: in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, edited by W. E. Spear (CICL, Univ. of Edinburgh, 1977), p. 377.
- 4) M. Hirose, T. Suzuki and G. Döhler: *Appl. Phys. Lett.* **34** (1979), 234.
- 5) H. Okushi and Y. Tokumaru: *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (1980), L335.
- 6) H. Okushi: *Phil. Mag.* **B52** (1985), 33.
- 7) R. H. Bube: *J. Appl. Phys.* **35** (1964), 3067.
- 8) R. H. Bube, W. M. Grove and R. K. Murchison: *J. Appl. Phys.* **38** (1967), 3515.
- 9) J. Orenstein and M. A. Kastner: *Solid State Commun.* **40** (1981), 85.
- 10) T. Tiedje and A. Rose: *Solid State Commun.* **37** (1980), 49.
- 11) H. Michiel, J. M. Marshall and G. J. Adriaenssens: *Phil. Mag.* **B48** (1983), 187.
- 12) J. Weissmuller: *Phil. Mag.* **B51** (1985), 349.
- 13) H. Oheda: *Solid State Commun.* **33** (1980), 203.
- 14) H. Oheda: *J. Appl. Phys.* **52** (1981), 6693.
- 15) 大枝秀俊: *真空* **12** (1979), 441.
- 16) 大枝秀俊: *応用物理* **49** (1980), 192.
- 17) A. Rose: *Concepts in Photoconductivity and Allied Problems* (Wiley, New York, 1963).
- 18) B. H. Schultz: *Philips Res. Rep.* **10** (1955), 337.
- 19) L. J. van der Paw: *Philips Res. Rep.* **12** (1957), 364.
- 20) E. A. Niekisch: *Ann. Phys.* **15** (1955), 279.
- 21) E. A. Niekisch: *Z. Phys.* **161** (1961), 38.
- 22) K. W. Böer and E. A. Niekisch: *Phys. Status Solidi* **1** (1961), 275.
- 23) D. V. Lang: *J. Appl. Phys.* **45** (1974), 3023.

## 第3章 変調光電流の位相差解析による 局在準位分布の評価

### 3.1 序 言

前章において、変調光電流の位相差解析から局在準位分布を評価するための手法を導いた。位相差解析法の基本概念は、変調光電流での実効的な境界準位  $E_0$  のエネルギー位置にある局在準位の状態密度が、最も密接に位相差に反映されることである。 $E_0$  のエネルギー位置は、温度あるいは変調周波数を変化させることにより、禁制帯中を掃引させ得ることを述べたが、 $E_0$  のエネルギー位置が予想通りに禁制帯中を動き得ることを、まず確認しておきたい。この目的のために、離散的局在準位を持つ結晶半導体に位相差解析法を適用する。すなわち、測定条件の変化により  $E_0$  のエネルギー位置を掃引する場合、 $E_0$  が結晶半導体中の各離散準位のエネルギー位置を横切るとき、その局在準位の存在は変調光電流での位相差変化として検出されるはずである。

この確認実験を、不純物として金原子 (Au) を含む単結晶シリコンを用いて行う。単結晶シリコン中の金不純物に基づく局在準位はこれまでに多くの研究者により詳細に調べられており、禁制帯中のエネルギー位置など、諸性質については十分信頼し得る数値が分かっているため、標準試料として用いることができる。

位相差解析法による局在準位分布評価の妥当性を確認したのち、無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布を、位相差解析法を用いて評価する。水素化アモルファス・シリコンは、アモルファス半導体として、はじめて敏感な不純物添加効果が見出され、価電子制御に成功した材料である。太陽電池をはじめ、薄膜トランジスタ、光センサなどへの応用が活発に行われはじめており、材料特性向上の要請と相俟って、水素化アモルファス・シリコンでのキャリア輸送過程の理解が望まれている。この目的のための研究も、さまざまな面から精力的に進められているが、局在準位分布を正確に知ることは、種々の実験結果を解析するためにも基礎的な物理量として不可欠である。

無添加水素化アモルファス・シリコンは、*pin* 型のアモルファス太陽電池において光キャリアの生成層を担う *i* 層を構成する重要な材料である。この材料は約  $1.7\text{eV}$  の光学的禁制帯幅を有し、フェルミ準位はほぼ禁制帯中央に位置する。このため、良好な特性を持つショットキー接合を形成するのは困難である。このため、結晶半導体などでもよく用いられている DLTS 法などの接合容量の解析による評価法を用いることはできない。一方、この材料は太陽電池に用いられていることから分かるように、非常に良好な光導電性を示す。したがって、光電流測定による位相差解析法は、無添加水素化アモルファス・シリコンにおいて十分その特徴を生かして、局在準位分布の評価を行



うことができる。

## 3.2 位相差解析による局在準位分布評価の妥当性

### 3.2.1 単結晶シリコン中の金不純物に基づく局在準位の評価<sup>1)</sup>

変調光電流の解析で用いた実効的境界準位  $E_\omega$  の概念は、局在準位分布の評価法としての位相差解析法において重要な意味を持っており、その要点は次のようにまとめられる。

- (a) 変調光電流の位相差は  $E_\omega$  のエネルギー位置での局在準位の状態密度と強く関係する。
- (b) エネルギー位置  $E_\omega$  は、温度および変調周波数に依存し、次式で与えられる。

$$E_\omega = k_B T \ln(N_c v_{th} \sigma / 2\pi f) \quad (3.1)$$

ここで、 $f$  は変調周波数である。

以上の特徴から、位相差解析法を離散準位を持つ系に適用し、禁制帯中で  $E_\omega$  の掃引を行う場合、 $E_\omega$  のエネルギー位置が離散準位に一致するとき、変調光電流の位相差は極大値を示し、離散準位の存在が確認されるはずである。図 3.1 は模式的にこの様子を示したものである。

この確認実験として、単結晶シリコン中の金不純物に基づく離散準位を検出することを試みる。単結晶シリコン中での金不純物による局在準位は、結晶半導体における深い不純物準位として最もよく調べられている準位の一つである<sup>2-5)</sup>。

測定試料は、金原子を単結晶シリコン中へ熱拡散させることにより作製した。まず、室温での抵抗率が  $20 \sim 50 \Omega \text{cm}$  の  $n$  型単結晶シリコン基板表面に、 $1.5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で金を蒸着した。

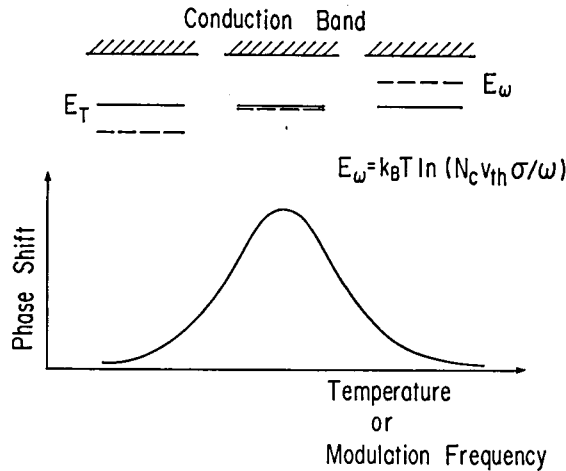


図 3.1 バンド端より  $E_T$  のエネルギー深さに離散準位を持つ系で、温度、または、変調周波数変化により  $E_\omega$  を掃引する時、予想される位相差の温度、または変調周波数依存性。

そののち、これを石英管内に入れ真空排気しながら  $1200^{\circ}\text{C}$  で1時間の熱処理を行い、金原子を単結晶中へ熱拡散させたのち室温へ急冷した。電極をつけるため片面を鏡面研磨し、フッ化水素で表面を軽くエッチし、 $5 \times 10^{-5}$  Torr の真空下でアルミニウムを蒸着し、2 mm の間隔を持つ平行電極を形成した。さらに、水素気流中で熱処理を行うことによりオーミック電極とした。

変調光電流の測定回路系を図 3.2 に示す。光源としてタングステン電球を用い、分光器を通して単色光とした。励起光のエネルギーとしては、単結晶シリコンの禁制帯幅以上であることが必要であることから、波長 1000nm (1.24eV) の単色光を用いた。回転羽根式の光チョッパ (chopper) を用いて、励起光を周期的に断続し、試料の電極間を一様に照射した。試料からの変調光電流は Keithley 社製427型電流増幅器により増幅したのち、Princeton Applied Research 社製124型ロックイン (lock-in) 増幅器へ入力した。励起光の一部を高速応答型シリコンダイオードで受光し、ロックイン増幅器への参照信号として用い、変調光電流の強度と、変調光との間での位相差を測定した。式 (3.1) で与えられる  $E_0$  のエネルギー位置の変化は、温度あるいは等温下で変調周波数を変化させることにより実行した。

図 3.3 は、 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の割合で昇温しながら測定した、位相差の温度変化の結果である。測定においては変調周波数を一定に保っており、図 3.3 では三つの異なる変調周波数での測定結果を示す。明瞭に三つの山 (高温側の山より A, B, C と区別する) が認められ、試料には少なくとも三つの離散準位が存在することを示している。

式 (3.1) より、変調角周波数  $2\pi f$  はエネルギー  $E_0$  の局在準位からの捕獲キャリアの熱的放出率に相当する。したがって、温度掃引スペクトル図 3.3 において、位相差が極大値をとる温度で、その位相差の山に対応する局在準位からの熱的放出率は  $2\pi f$  であると言える。温度掃引スペクトルでの三つの山のそれぞれについて、変調角周波数の対数と各位相差の山が極大値をとる温度の逆数との関係をアレニウス・プロット (Arrhenius plot) して得られる直線の活性化エネルギーとして、A, B, C の山に対応する局在準位のエネルギー位置を見積ることができる。図 3.4 は A, B, C

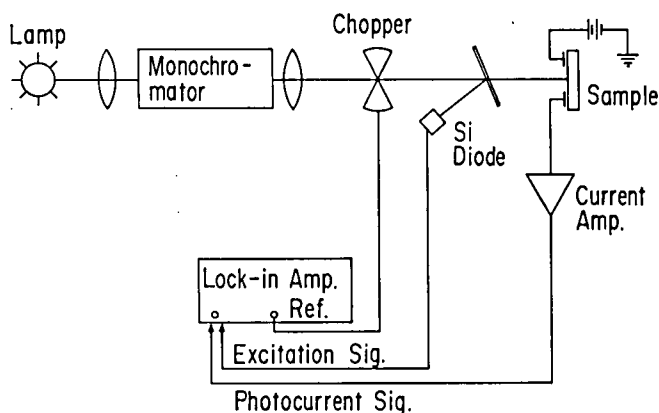


図 3.2 変調光電流の測定系

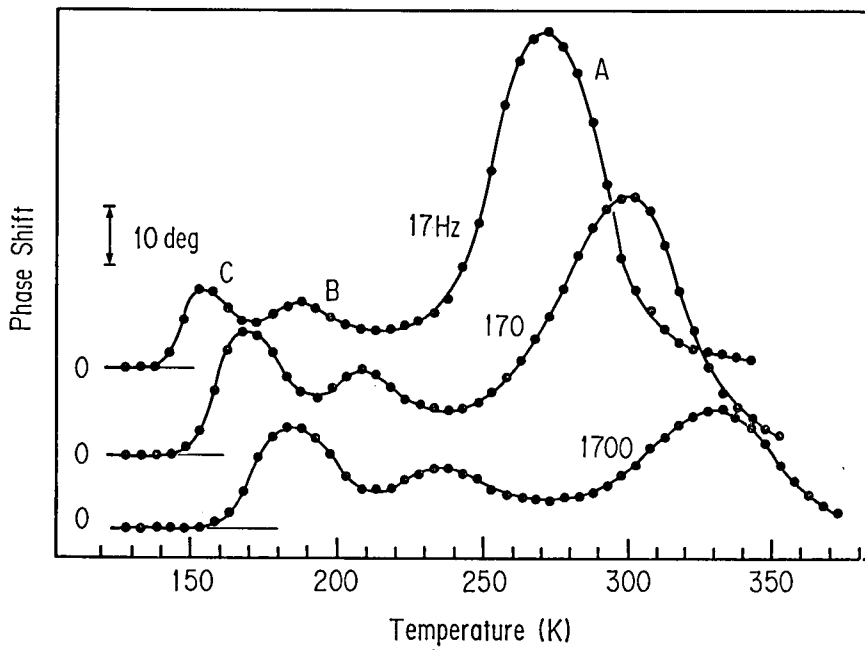


図 3.3 変調周波数17, 170, 1700Hz で測定した, 金不純物を含む結晶シリコンでの位相差の温度掃引スペクトル。

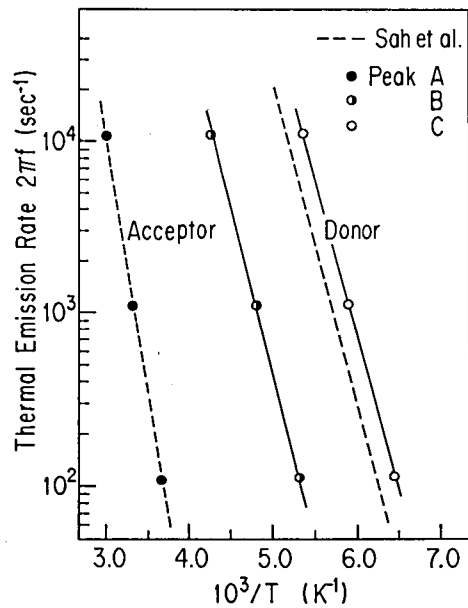


図 3.4 図 3.3 の温度掃引スペクトルで, 各位相差の山が極大値をとる温度と変調周波数の関係。  
破線は, Sah ら<sup>2)</sup> により報告されている金不純物に基づくアクセプタ, およびドナー準位の熱的放出率の温度依存性。

のそれぞれの山について整理したものであり、活性化エネルギーとしてそれぞれ 0.55, 0.36 および 0.33eV が得られた。なお、図中には Sah ら<sup>2)</sup>により報告されている金不純物に基づくアクセプタおよびドナー準位の熱的放出率の温度依存性を破線で示す。彼らの結果によると、アクセプタ準位は伝導体から 0.55eV に、またドナー準位は価電子帯から 0.35eV に位置している。したがって、図 3.3 のスペクトルでの A の山は電子捕獲準位としてのアクセプタ準位に、また、C の山は正孔捕獲準位としてのドナー準位に、それぞれよく対応している。この実験で、電子捕獲準位と正孔捕獲準位とが同時に検出されているのは、電子と正孔がほぼ同程度に光電流に寄与するためである。

図 3.3 のスペクトルに現れる B の山については、これがどのような局在準位と対応するかは不明である。ところで、Tokumaru ら<sup>6)</sup>は、熱拡散により金原子を添加した単結晶シリコンにおける DLTS 測定において、図 3.3 と同様、三つの局在準位の存在を検出している。これら三つの山のうち、最も高温側と最も低温側で検出される局在準位を、それぞれ、金不純物に基づくアクセプタ準位およびドナー準位と同定しており、図 3.3 のスペクトルでの A、C の山に対する解釈とよく一致する。中間温度域で検出される局在準位について、彼らは金原子を単結晶内部へ熱拡散させる過程で生ずる欠陥に起因するものと解釈している。本研究で用いた試料は、彼らと同様の手順で準備されたものであることから、図 3.3 の温度掃引スペクトルに見られる B の山は、Tokumaru らが解釈しているように、金原子の熱拡散過程で生じた構造欠陥による可能性が強い。

$E_a$  のエネルギー位置の変化は、式 (3.1) より等温下において変調周波数を掃引することによっても可能である。つぎに、この方法により単結晶シリコン中の金不純物準位の検出を試みた。変調周波数の変化は、光チョップの回転数変化により行うが、可変周波数範囲が装置上の制約から 5Hz ~ 3kHz であるため、変調周波数変化に対し掃引可能な  $E_a$  の変化幅は室温で約 137meV である。

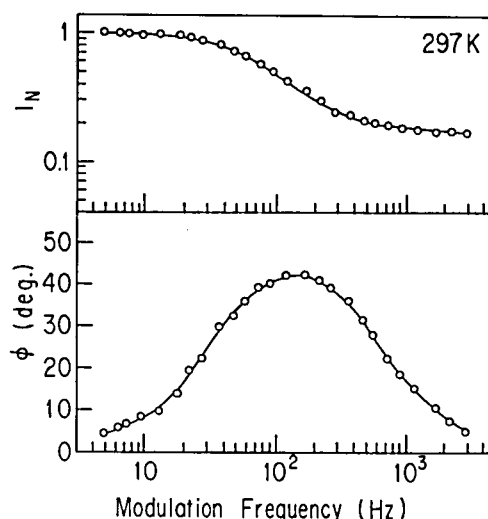


図 3.5 297 K で測定した変調光電流強度、および位相差の変調周波数掃引スペクトル。

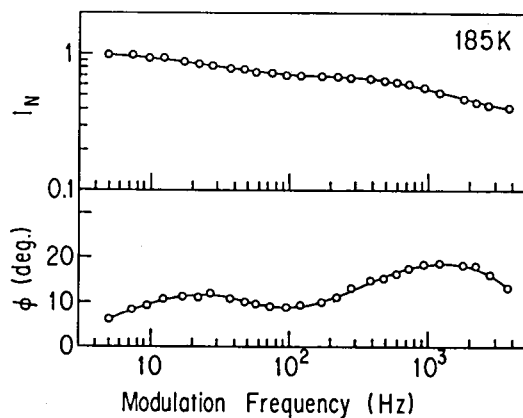


図 3.6 185 Kで測定した変調光電流強度, および位相差の変調周波数掃引スペクトル。

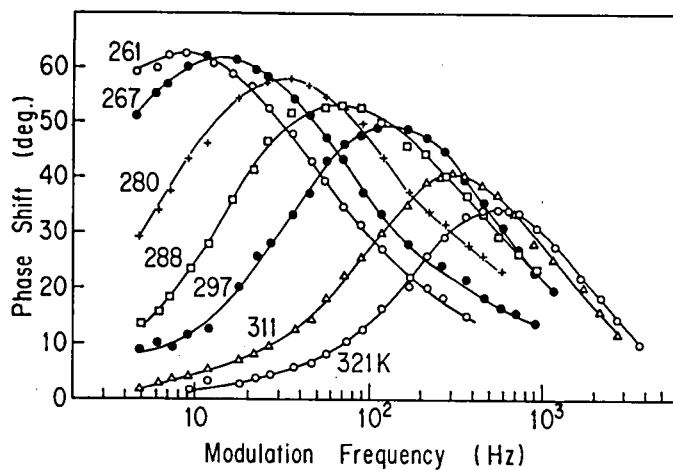


図 3.7(a) いくつかの温度において測定した, 位相差の山Aに関する位相差の変調周波数掃引スペクトル。

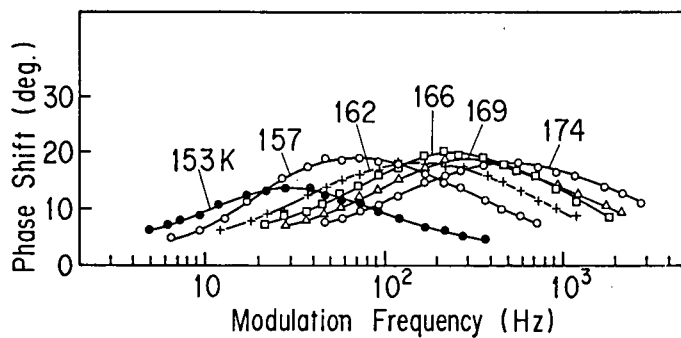


図 3.7(b) いくつかの温度において測定した, 位相差の山Cに関する位相差の変調周波数掃引スペクトル。

周波数掃引では、温度掃引の場合に比べ、狭いエネルギー範囲しか観測できない。

297Kおよび185Kの各温度において、変調周波数を変化させて測定した変調光電流強度および位相差の変化を、それぞれ図3.5および図3.6に示す。式(3.1)より、等温下では高い変調周波数ほど熱的放出率の高い準位に対応することから、図3.5に示す297Kで観測される位相差の山は温度掃引スペクトルでのAの山に、また図3.6の185Kのスペクトルに見られる二つの構造のうち、低周波側で観測されるものがBの山と、高周波側で観測されるものがCの山と対応することになる。このうち、AとCの山に対応する局在準位について、いくつかの測定温度で位相差の変調周波数依存性を測定した結果を、それぞれ図3.7(a), (b)に示す。温度掃引の場合と同様の考え方から、位相差が極大値をとる変調角周波数は、その位相差の山に対応する局在準位からの捕獲キャリアの熱的放出率に等しいはずである。言い換えれば、位相差が極大値となる変調周波数において、 $E_0$ はその位相差の山に対応する局在準位のエネルギー位置に一致する。したがって、周波数掃引の場合は、位相差が極大値をとる変調周波数の対数と、測定温度の逆数との関係から局在準位のエネルギー位置を見積ることができる。図3.7(a), (b)の結果から、この関係をまとめたものが図3.8である。図中の直線の活性化エネルギーとしてA, Cの山に対応する局在準位のエネルギー位置を見積ると、それぞれ0.46eVおよび0.29eVとなる。これらの値には、温度掃引の場合の結果、およびSahら<sup>2)</sup>の結果と比べると、若干の相違が見られる。

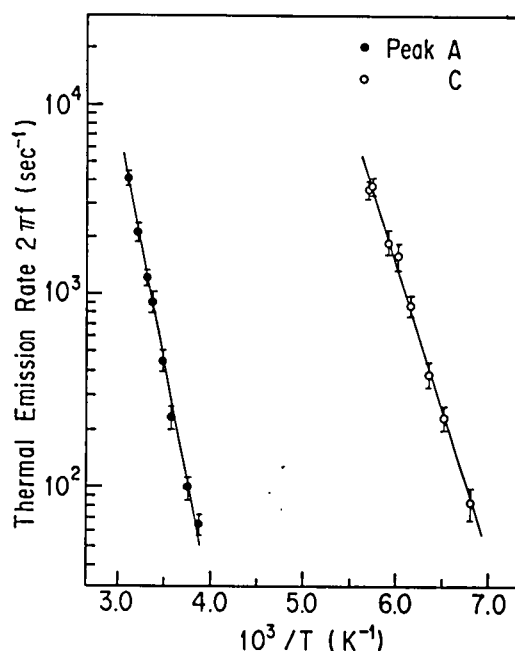


図 3.8 図3.7(a), (b)に示した、位相差の山A, Cについての変調周波数掃引スペクトルにおいて、極大値を示す変調周波数と測定温度との関係。

### 3.2.2 考 察

単結晶シリコン中の金不純物に基づく離散準位を、ある一定の変調周波数のもとでの温度掃引、および等温下での変調周波数掃引により検出することができた。このことは、変調光電流における局在準位の実効的な役割を区別するという、式 (3.1) で示す実効的境界準位  $E_0$  の概念が正しいことを示している。

$E_0$  の掃引を、温度または変調周波数の変化により行った場合の差異を調べるため、金不純物に基づくアクセプタ準位 (図 3.3 の温度掃引スペクトルでの A の山に対応) と、ドナー準位 (C の山に対応) の測定結果を比較したものが図 3.9 (a), (b) である。アクセプタ準位 (図 3.9(a)) に関しては、熱的放出率の値は掃引法の違いによらず、まずまずの一致を示しており、Sah ら<sup>2)</sup> の報告するアクセプタ準位からの捕獲電子の熱的放出率の値ともよい一致をする。しかし、その活性化エネルギーについては、掃引法によって多少の差異が見られ、特に変調周波数掃引の場合、低温域で直線性が悪くなっている。図 3.9 (b) のドナー準位に関しては、その熱的放出率の値および活性化エネルギーは、Sah ら<sup>2)</sup> の報告するドナー準位に捕獲された正孔についての熱的放出率の活性化エネルギーに近い値を示してはいるが、両掃引法の間で熱的放出率の値、活性化エネルギーとも若干の差異を生じている。掃引法によるこのような差異の原因は明らかではないが、各掃引法で得られるスペクトルにおいて、位相差の示す山は比較的緩やかな変化を示すため、位相差が極大値をとる時の温度、あるいは変調周波数の読み取りに際して誤差を生ずる可能性があること、また、変調周波数掃引の場合においては、測定温度範囲が狭いことも活性化エネルギーの評価において誤差をもたらす原因となっていると考えられる。

つぎに、室温での変調周波数掃引により検出したアクセプタ準位についての測定結果 (図 3.5) に対し、位相差解析法を適用して得られた  $\tau_{ROVlog}(E)$  スペクトルを図 3.10 に示す。得られたスペクトルの半値幅は約 75meV であり、前章の考察での、単一準位についての数値計算から得られた位相差解析法のエネルギー分解能にはほぼ一致した値となっている。また、評価結果の妥当性を確認するため、図 3.10 の  $\tau_{ROVlog}(E)$  スペクトルより、式 (2.45) に従い、変調光電流強度の変調周波数依存性を計算し、これを実測値と比較した。図 3.11 はこの結果を示すが、両者の一致はよい。このことから、位相差解析法により得られた図 3.10 の  $\tau_{ROVlog}(E)$  スペクトルは、金不純物に基づく離散的なアクセプタ準位を正しく反映していると言える。

この節での結果をまとめると、禁制帯中に離散準位を持つ単結晶シリコンに位相差解析法を適用し、予期した通りに、離散準位を温度掃引および変調周波数掃引スペクトルにおける位相差の山として検出できることを示した。この結果は、位相差解析法の基礎概念である式 (3.1) で定義される  $E_0$  のエネルギー位置が、禁制帯中で予想されたとおりの動きをしていることを意味しており、局在準位分布が連続的なアモルファス半導体への位相差解析法の適用の妥当性を十分保証することになる。



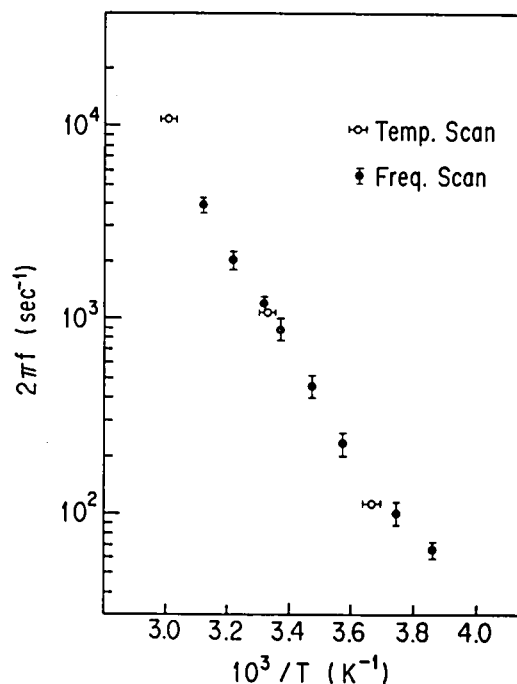


図 3.9(a) 位相差の山Aについて、温度掃引スペクトルと変調周波数掃引スペクトルから求めた熱的放出率の温度依存性の比較。

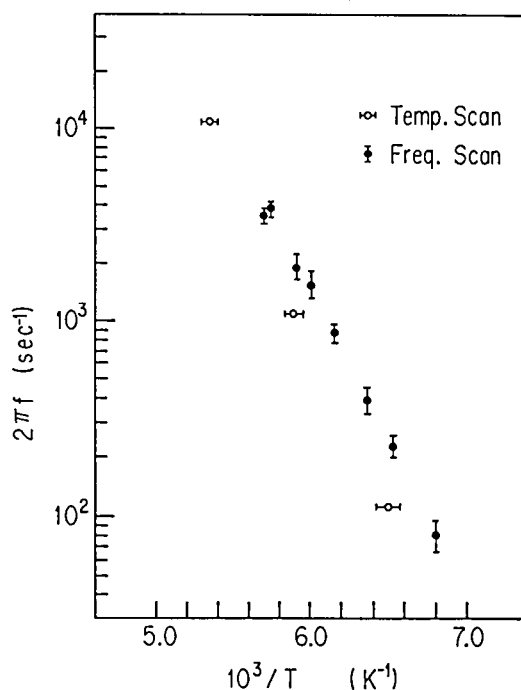


図 3.9(b) 位相差の山Cについて、温度掃引スペクトルと変調周波数掃引スペクトルから求めた熱的放出率の温度依存性の比較。

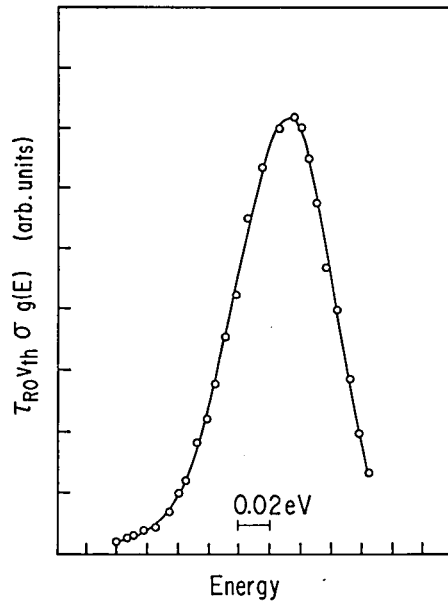


図 3.10 図 3.5 での位相差の変調周波数掃引スペクトルから求めた  $\tau_{ROVth} \sigma g(E)$  のエネルギー依存性。

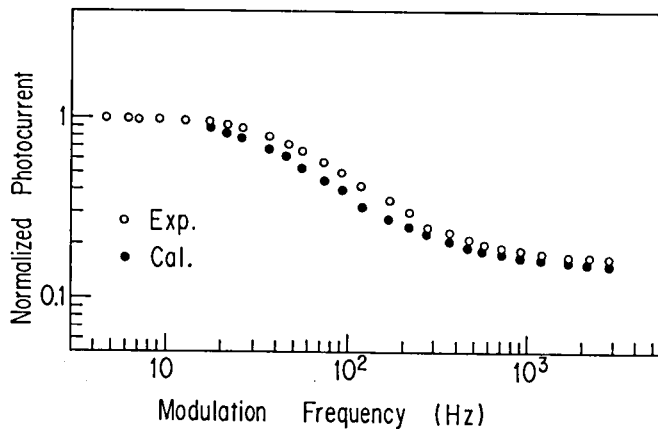


図 3.11 図 3.10 の  $\tau_{ROVth} \sigma g(E)$  スペクトルより計算した変調光電流強度の変調周波数依存性と実測値との比較。  
(白丸が実測値, 黒丸は計算値)

### 3.3 無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布の評価<sup>7)</sup>

#### 3.3.1 水素化アモルファス・シリコン

1970年代前半までのアモルファス半導体の研究対象は、セレン (selenium), 硫黄などVI族元素

を含むカルコゲナイド (chalcogenide) 系材料が主であり、構造的な乱れ、およびそれと関連する化学結合状態の多様性に基づく、従来の結晶半導体では余り見られないアモルファス半導体独自の物理現象に関心が持たれていた。一般に、アモルファス半導体では、いわゆる禁制帯中にほぼ連続的に高密度の局在準位が存在するため、フェルミ準位はほぼ禁制帯中央に位置し、不純物添加効果を顕著に発現させることができなかった。このため、カルコゲナイド系ガラス半導体が、その良好な光電導性を利用した感光体、受光素子への適用がなされていた程度で、応用上アモルファス半導体は余り期待された材料ではなかった。

しかし、1975年に英国の Spear ら<sup>8)</sup> は、グロー放電分解法により、それまでアモルファス半導体では困難であると思われていた不純物添加による価電子制御にはじめて成功した。シリコンはIV族元素であり、アモルファス・シリコンにおいても短距離秩序は結晶の場合と同様、4配位の構造をとるため構造柔軟性がない。このために、蒸着法などの方法で作製される水素を含まないアモルファス・シリコンでは電子スピン共鳴法で評価すると、 $10^{19} \sim 10^{20} \text{cm}^{-3}$  程度の欠陥が存在する。これに対し、シラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガスを用いた高周波グロー放電分解法により作製した水素化アモルファス・シリコンでは、作製条件を最適化することにより  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  程度にまでスピン密度は減少する。赤外吸収<sup>9-11)</sup> および核磁気共鳴<sup>12), 13)</sup> などの実験から、シリコン原子が4配位の短距離秩序を保ちながらアモルファス構造を形成するときに必然的に生ずるシリコン原子の未結合手が、水素により終端される結果、欠陥密度が減少するためであることが明らかにされた。その結果、無添加水素化アモルファス・シリコンで、禁制帯のほぼ中央にあるフェルミ準位は、燐またはホウ素などの不純物の添加により、そのエネルギー位置を制御することが可能となった。

電子素子への応用が期待されている水素化アモルファス・シリコンに対しては、従来のカルコゲナイド系ガラス半導体における物理的興味からの取り組み方とは異なり、希望する材料特性実現のための作製法の最適化といった材料開発の面に研究の重点がおかれている。アモルファス状態のシリコンは、熱平衡状態から作製される単結晶半導体とも、また熔融状態からの徐冷によりアモルファス状態が実現できるカルコゲナイド系ガラス半導体の場合とも異なり、構造的に高温状態の凍結により実現される。熱平衡状態から大きくずれた非平衡状態下での作製過程において、シリコンの未結合手を水素でうまく終端させて構造欠陥を可能な限り低減させるために、シランガスを主成分とする原料ガスを、高周波グロー放電分解法、熱 CVD (chemical vapor deposition) 法、あるいは光 CVD 法などの方法で分解し、作製される。非平衡状態下での作製法であるため、作製過程での制御すべき因子は多く、それらの相互の関係は複雑である。したがって、材料特性最適化のためには、作製された材料特性と作製過程での各因子との関係を十分把握することが必要である。材料特性の正確な評価は、作製過程の最適化においても不可欠である。

通常、アモルファス半導体の評価において、結晶半導体に対して用いられた方法がそのまま適用されることが多い。しかし、観測する物理量によっては、両者の本質的な違いに起因して結晶半導体での手法がそのまま使えない場合もある。第2章の序言でも述べたように、禁制帯中の局在準位

分布の評価もその一つである。水素化アモルファス・シリコンの応用は、現在のところ太陽電池、薄膜トランジスタなどの電子素子の分野が主であり、素子設計をする上で、この材料のキャリア輸送過程を十分理解しておくことが必要とされ、そのための基礎的物性量として局在準位分布を正確に評価することは重要である。

### 3.3.2 無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布

不純物を加えていない無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布を、位相差解析法により評価する。高周波グロー放電分解法による測定試料薄膜の作製条件は、反応室内での原料ガス圧力を 50mTorr、その流量は 5sccm に保ち、13.56MHz の高周波電力をシランガスに加えることにより、定常的な高周波放電プラズマを反応室内に形成し、300°C に保った石英基板上に堆積させ、2 $\mu$ m 程度の膜厚の薄膜を得る。この作製条件下で得られる無添加水素化アモルファス・シリコンでは、含まれる電子スピ密度は約 10<sup>15</sup>cm<sup>-3</sup> 程度と低く、室温での暗導電率は 4 $\times$ 10<sup>-9</sup>~1.5 $\times$ 10<sup>-8</sup> $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup> であり、その活性化エネルギーは 0.68~0.72eV である。また、光学吸収係数  $\alpha$  のエネルギー依存性を測定し、タウク・プロット (Tauc plot) として知られている  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  と光子エネルギー  $h\nu$  との関係における直線部分を、 $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$  のエネルギーに外挿することにより得られる光学的禁制帯幅は、約 1.7eV である。光電流測定のための測定試料として、薄膜表面に 1.5mm の間隔を持つアルミニウム (Al) の平行電極を蒸着したものを用いる。測定時の印加電圧は 200V である。

測定に用いる励起光の波長の選択には注意が必要である。水素化アモルファス・シリコンの表面は、酸素、水蒸気などの雰囲気ガスによる吸着物質の影響を受け易いことが指摘されており<sup>14)</sup>、表面近傍 100Å 程度の領域は薄膜内部とは異なる電子状態にあるものと考えられている<sup>15)</sup>。図 3.12

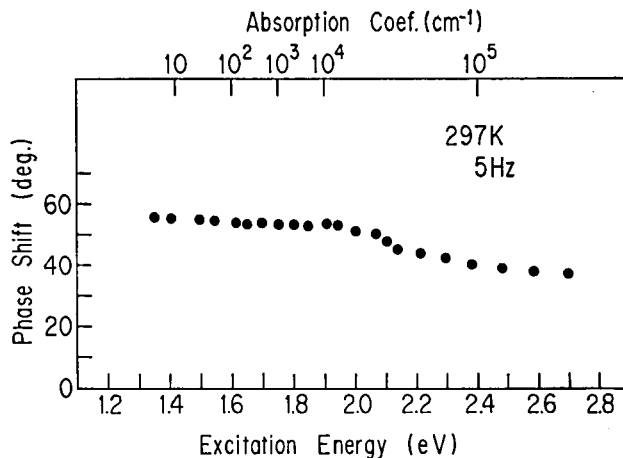


図 3.12 1.8  $\mu$ m の厚みを持つ無添加水素化アモルファス・シリコンでの、変調光電流の位相差の励起エネルギー依存性。変調周波数は 5Hz。

は、 $1.8\mu\text{m}$ の膜厚の試料について、 $5\text{Hz}$ で変調した励起光のエネルギーを変化させた場合の、変調光電流の位相差変化の測定結果を示したものである。図中には、この試料についての光学吸収係数のエネルギー依存性も合わせて示す。光学吸収係数が約 $2 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ の付近を境として位相差には変化が生じており、表面層と薄膜内部では性質が異なっていることを反映している。したがって、この表面層の影響を軽減し、薄膜内部の局在準位分布を正しく測定量に反映させるため、十分厚い膜厚の試料を用い、かつ、厚み方向にはほぼ一様に吸収される励起光として $650\text{nm}(1.91\text{eV})$ の単色光を用いた。この励起光のエネルギーは、水素化アモルファス・シリコンの光学的禁制帯幅より大きい。また、励起光照射下での擬フェルミ準位をできるだけ熱平衡状態でのフェルミ準位近くに保ち、局在準位の電子占有状態に対する外乱を極力低くおさえて測定を行うために、励起光強度は約 $10^{11}$ 光子数 $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ と非常に弱くした。この照射強度の領域では、位相差は照射強度依存性を示さないこと、さらに、定常光電流強度は照射強度に比例しており、再結合過程は単分子型であることを確認した。

また、無添加水素化アモルファス・シリコンでの電子のドリフト (drift) 移動度は正孔の場合に比べて3桁以上異なっていること<sup>16)</sup>から、光キャリアは電子であると考えてよい。

変調光電流の測定は図3.2に示す測定系を用いて行った。何点かの異なる温度で測定した変調光電流の位相差の、変調周波数依存性を図3.13に示す。第2章で述べた位相差解析法の解析手順に従い、式(2.42a)、(2.42b)を用いて図3.13の測定結果から $\tau_{\text{nonlog}}(E)$ の変調周波数依存性が計算される。図3.14は各温度での解析結果をまとめたもので、比較し易いように各温度での結果は縦方向へ互いにずらしてある。最終的に局在準位のエネルギー分布を得るためには、図の横軸の変調周波数を式(3.1)の関係をを用いてエネルギーに変換する必要があるが、その際必要な $N_{\text{c}}v_{\text{th}}\sigma$ の値が未知である。このため、前節の単結晶シリコン中での離散準位のエネルギー位置を決定する

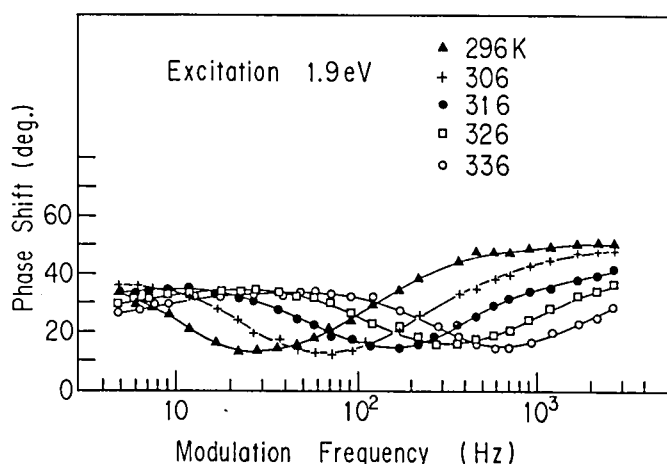


図 3.13 いくつかの温度で測定した、無添加水素化アモルファス・シリコンでの位相差の変調周波数依存性。

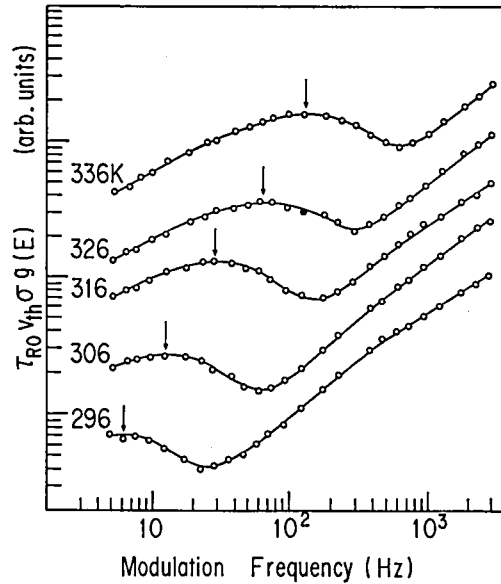


図 3.14 図 3.13 から求めた各温度における,  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  の変調周波数依存性。  
矢印は, 各温度での  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  スペクトルの極大値の位置 ( $f_p$ ) を示す。

のに用いた方法により, エネルギー軸への変換を行った。

図 3.14 に示す  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  スペクトルの各点は, それぞれ個別の局在準位と一対一に対応しているはずである。今, 図 3.14 のスペクトルにおける山形構造の極大値の点に注目する。この点に対応する局在準位のエネルギー位置を  $E_p$  とすると, 図 3.14 の各温度でのスペクトルにおいて, 極大値の位置する変調周波数  $f_p$  は, 変調光電流での実効的境界準位  $E_0$  が  $E_p$  に一致した時の, その準位からの熱的放出率に相当する。すなわち,  $E_p$  と  $f_p$  とは式 (3.1) で互に関係づけられている。したがって, 図 3.14 で矢印で示す極大値に対応する局在準位のエネルギー位置は,  $f_p$  の対数と温度の逆数との関係における活性化エネルギーとして求められる。

図 3.15 は,  $f_p$  と測定温度との関係を示したもので, 活性化エネルギーとして  $0.60 \pm 0.02 \text{ eV}$  が得られる。これで,  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  スペクトルでの山形構造の極大値に対応する局在準位のエネルギー位置が確定されたことになり, この点を基準として図 3.14 の各温度での  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  スペクトルの横軸を, 式 (3.1) に従って変調周波数からエネルギーへと変換できる。各温度でのスペクトルごとにこの操作を行ったのち,  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  スペクトルの極大値の点で規格化し, 全温度での結果をまとめたものが図 3.16 である。光キャリアは電子であることを考慮すると, この局在準位分布は伝導帯側のものであり, 伝導帯端より約  $0.6 \text{ eV}$  付近に山形の構造が存在することを示している。

つぎに, 変調光電流強度について,  $\tau_{ROV} \gamma_{th} \sigma g(E)$  スペクトルから再計算される理論値と測定値との一致具合により, 得られた局在準位スペクトルの妥当性を検討した。図 3.17 には, 296K, 316

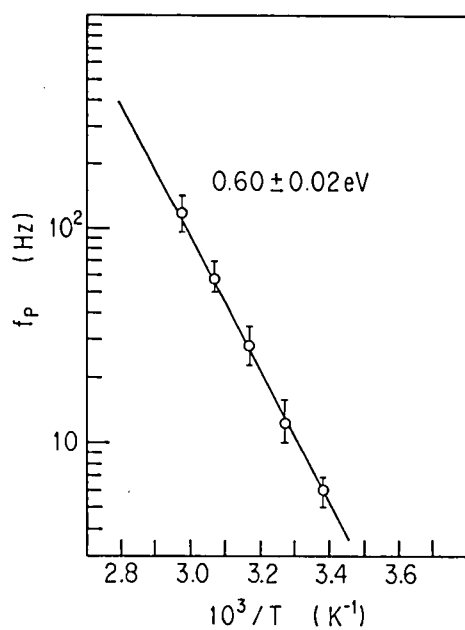


図 3.15 図3.14で得られた $f_p$ の温度依存性。

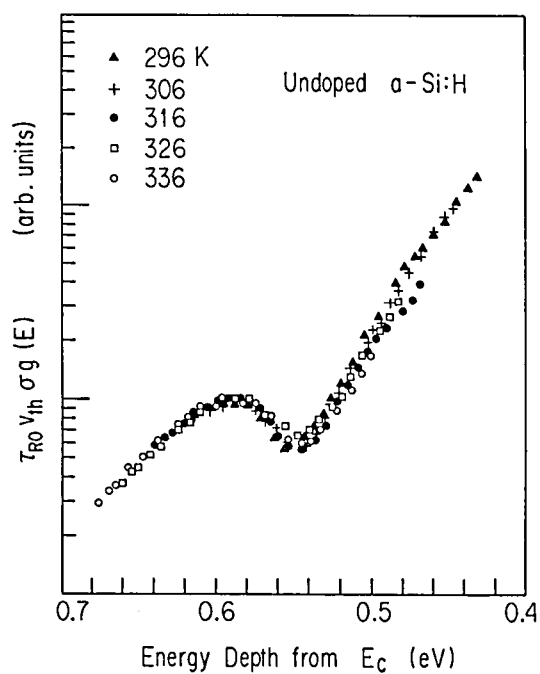


図 3.16 無添加水素化アモルファス・シリコンでの、 $\tau_{RO} V_{th} \sigma g(E)$  のエネルギー依存性。

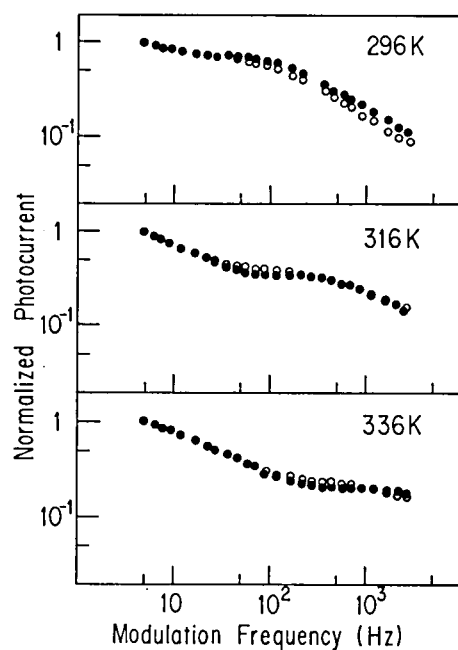


図 3.17 何点かの温度において、図 3.16 の  $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  スペクトルから計算した変調光電流強度（白丸）と実測値（黒丸）との比較。

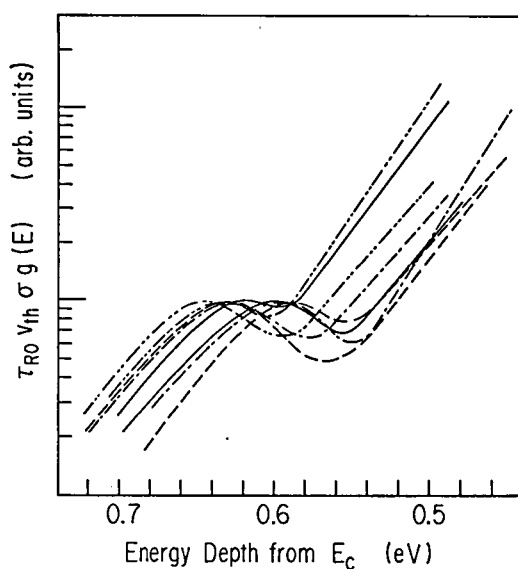


図 3.18 いくつかの無添加水素化アモルファス・シリコンでの  $\tau_{ROVth}\sigma g(E)$  のエネルギー依存性。0.6 eV 付近で見られる山形構造の極大値を、全てのスペクトルで一致させている。



Kおよび 336K における両者の比較を示す。黒丸が測定値、白丸は理論値を示すが、両者の一致はよい。以上の結果、図 3.16 に示す  $\tau_{rovthog}(E)$  スペクトルは、無添加水素化アモルファス・シリコンの伝導帯側の局在準位分布を正しく反映していると考えられる。

測定結果の再現性を調べるため、上述の試料とほぼ同様の条件で作製したいくつかの試料について、 $\tau_{rovthog}(E)$  スペクトルの評価を行った。測定した試料の暗導電率は、 $4 \times 10^{-9} \sim 1.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  の範囲、また、その活性化エネルギーは  $0.68 \sim 0.72 \text{eV}$  の範囲の値である。局在準位分布の評価結果を図 3.18 にまとめた。図では比較の便宜上、 $0.6 \text{eV}$  付近での山形構造の極大値を一致させてある。各試料について得られた  $\tau_{rovthog}(E)$  スペクトルの形はほとんど同じであるが、極大値の位置するエネルギーに多少のばらつきが見られる。この原因としては、エネルギー位置の決定を、 $\tau_{rovthog}(E)$  スペクトルでの、ある目印となる点（ここでは極大値）に注目し、この点の位置する変調周波数の温度依存性における活性化エネルギーから評価したが、その際の測定温度範囲が狭かったことが可能性として考えられる。エネルギー位置決定時の、このようなあいまいさを考慮すると、伝導帯側の局在準位分布に見られる山形構造のエネルギー位置は伝導帯端より  $0.62 \pm 0.02 \text{eV}$  付近であると結論される。

### 3.3.3 考 察

水素化アモルファス・シリコン中の局在準位分布は、これまでにいくつかの手法により調べられている。Spear および LeComber らは電界効果法を用い、燐あるいはホウ素不純物の添加量を変え、フェルミ準位の位置を変化させた幾種類かの  $n$  型および  $p$  型の試料での局在準位分布を測定した。その結果を総合することにより、禁制帯のほぼ全エネルギー範囲にわたる局在準位分布を示した<sup>17), 18)</sup>。彼らの得た局在準位分布では、伝導帯端から約  $0.4 \text{eV}$  および  $1.2 \text{eV}$  のエネルギー付近に山形構造が見られる。電界効果法による無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布の評価は、Weisfield ら<sup>19)</sup> および Weber ら<sup>20)</sup> によっても報告されており、それぞれ伝導帯端から  $0.6 \text{eV}$ 、および  $0.5 \text{eV}$  付近に山形構造を持つ局在準位分布が得られている。しかし、電界効果法は表面近傍の空乏層についての測定であるため、薄膜内部のバルク状態とは異なる性質を持つ表面層の影響を避けることができない。このため、電界効果法による評価結果の解釈には十分な注意が必要であることが指摘されている<sup>15)</sup>。

燐を添加した  $n$  型水素化アモルファス・シリコンでの局在準位分布の評価は、DLTS 法、あるいは ICTS 法などの接合容量過渡分光法を用いて行われており、やはり、山形構造を持つ局在準位分布が得られている。ただし、そのエネルギー位置については両者で異なっており、DLTS 法<sup>21)</sup>では伝導帯端より約  $0.8 \text{eV}$ 、ICTS 法<sup>22)</sup>では  $0.52 \text{eV}$  の値が得られている。この差異については、測定結果に対する解析上の原理的問題とも関連しており、水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布をめぐる一つの争点となっている。

いずれにしても、水素化アモルファス・シリコンの禁制帯中には、山形構造を持った局在準位分

布が存在する。Cohen ら<sup>24)</sup> は、局在準位分布での、この山形構造の部分が、構造的にどのような状態のものと対応するのかを考える上で、重要な実験を行った。すなわち、DLTS 測定に用いた  $p^+$  単結晶シリコンと  $n$  型水素化アモルファス・シリコンとの  $p$ - $n$  接合部での空乏層に対して、DLTS の測定で山形構造の局在準位が検出される温度および印加電圧下で、電子スピン共鳴 (electron spin resonance) の実験を行った。その結果、 $g$  値が 2.0055 である電子スピン共鳴の信号が検出され、DLTS 法で検出される山形構造の局在準位は不対電子を持つ電子状態と関係していることを明らかにした。

山形構造の局在準位の存在は、キャリア輸送過程を観測する電気測定からばかりでなく、光学的測定からもその存在が確認されている。水素化アモルファス・シリコンの光学吸収係数スペクトルは、エネルギーに対して光学吸収係数が指数関数的に変化する、いわゆる Urbach 則に従う領域がバンド端付近に観測される。さらに、それに続いて低エネルギー側に付加的な光学吸収が観測され、その程度は試料の作製条件、あるいは不純物の添加量に依存することが Yamasaki ら<sup>23)</sup> によって報告されている。ここで注目すべきことは、無添加水素化アモルファス・シリコンでは、この付加的な光学吸収の大きさは、電子スピン共鳴における  $g$  値が 2.0055 のスピン密度と非常によい相関を示すことである<sup>23)</sup>。

Brodsky ら<sup>25)</sup> の研究により、 $g$  が値 2.0055 の状態は、3 配位のシリコン原子に付随した不対電子に対応するものであることが明らかにされている。水素化アモルファス・シリコンでは、シリコン原子がアモルファス構造をとる際に不可避免的に生ずるこの未結合手は、水素でその大部分が終端されている。しかし、完全ではなく、一部終端されていないものが、禁制帯中に局在準位を残存させ、キャリア輸送過程において重要な役割を果たす。このことは、電子スピン共鳴の状態を、フォトルミネッセンス<sup>26)</sup> (photoluminescence)、光誘起吸収<sup>27)</sup> (photo-induced absorption)、あるいは光電流<sup>28)</sup>などを観測量とした実験により検出可能であることから明らかであり、特にキャリアの再結合過程と深くかかわっている。また、Morigaki ら<sup>26)</sup> は、フォトルミネッセンス検出による電子スピン共鳴の実験から得られるフォトルミネッセンス・スペクトルについての解析から、シリコンの未結合手に基づく局在準位のエネルギー位置について言及し、伝導帯から 0.6 eV であると報告している。

このように、これまでの種々の実験結果から、水素化アモルファス・シリコンの禁制帯中では、シリコンの未結合手に基づく局在準位が主なものであり、電氣的、光学的性質に重要な影響を及ぼしていることが明らかにされてきている。位相差解析法で得られた、伝導帯端から 0.62 eV 付近の山形構造の局在準位分布は、そのエネルギー位置から判断して、これまで報告された実験結果より示唆されている 3 配位のシリコン原子の未結合手に起因するものと考えられる。

最後に、捕獲断面積のエネルギー依存性の点について一言触れておく。位相差解析法では、局在準位分布に相当する量として、局在準位の状態密度と捕獲断面積との積に比例する量である  $\tau_{RO} v_{th} \sigma(E)$  のエネルギー依存性が評価される。ところで、燐添加水素化アモルファス・シリコンで

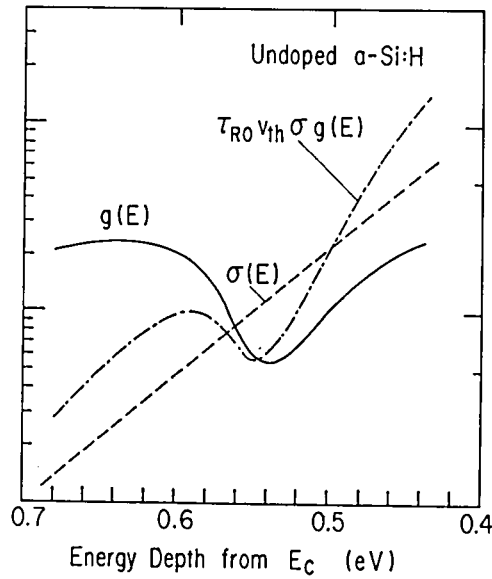


図 3.19 Okushi ら<sup>29)</sup>による 100ppm の磷添加水素化アモルファス・シリコンでの捕獲断面積のエネルギー依存性を用い、図3.16の無添加水素化アモルファス・シリコンでの  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトルから  $g(E)$  の分離を試みた結果。

の未結合手に基づく局在準位の捕獲断面積は、Okushi ら<sup>22), 29)</sup>による ICTS 法での測定から、エネルギー依存性のあることが報告されている。その結果によると、局在準位のエネルギー位置が深くなるほど捕獲断面積は単調に減少する。また、そのエネルギー依存性は磷の添加量にも依存する。無添加水素化アモルファス・シリコンでの捕獲断面積のエネルギー依存性についての実験結果はなく不明であるが、Okushi ら<sup>29)</sup>による 100ppm の磷添加試料についての捕獲断面積のエネルギー依存性を用い、図3.16の  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトルから局在準位の状態密度  $g(E)$  を分離し、そのエネルギー依存性を試みに求めたものが図3.19である。山形構造の局在準位分布の極大値は、幾分、禁制帯中央側へ移り、半値幅も広がる傾向にある。第2章の考察でも述べたとおり、キャリア輸送過程を考える場合には、局在準位の状態密度と捕獲断面積とは積の形で各素過程に現れる。したがって、位相差解析法から得られた図3.18の  $\tau_{RO} v_{th} \sigma g(E)$  スペクトルは、基礎データとして実用上、支障なく用いることができる。

### 3.4 結 言

本章では、まず第2章で導いた局在準位分布評価法としての位相差解析法の妥当性を確認したのち、無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布を位相差解析法により評価した。得られた結果は、つぎのように要約することができる。

(1) 変調周波数に対し、 $E_0 = k_B T \ln(N_c v_{th} \sigma / 2\pi f)$  で定義される  $E_0$  が、変調光電流での実効的境界準位であり、このエネルギー位置での局在準位の状態密度が変調光電流の位相差と強く関係することが、位相差解析法の基本概念であった。この基本概念の妥当性を確認するため、金原子を不純物として含む単結晶シリコンに対して位相差解析法を適用した。ある変調周波数の下での温度掃引、あるいは等温下での変調周波数掃引により測定された位相差スペクトルの解析から、金不純物に基づく離散的なアクセプタ準位、およびドナー準位を検出することができた。それらのエネルギー位置については、すでに報告されている値とほぼ一致している。このことから、温度掃引、または変調周波数掃引に対して  $E_0$  のエネルギー位置は  $E_0 = k_B T \ln(N_c v_{th} \sigma / 2\pi f)$  に従って禁制帯中を動くこと、変調光電流の位相差は  $E_0$  のエネルギー位置での局在準位の存在と密接に関係していることを実験的に示すことができ、位相差解析法の正しさを確認することができた。

(2) 水素化アモルファス・シリコンは、価電子制御に成功した最初のアモルファス半導体であり、良好な光電導性を持つことから、電子材料としての応用が期待されている。とくに、不純物を含まない無添加水素化アモルファス・シリコンは、アモルファス太陽電池において、光キャリアの生成層を担うなど電子素子を構成する上で重要な材料である。素子設計を行う上で、また材料特性の最適化においても、局在準位分布に対する正確な評価が必要とされた。

しかし、無添加水素化アモルファス・シリコンでは、フェルミ準位は禁制帯のほぼ中央に位置するため、良好なショットキー接合を形成できず、DLTS法などの接合容量の解析による局在準位分布評価法は用いることができない。これに対して、位相差解析法は、光電流測定であるため電極はオーミックであればよく、測定試料の作製は容易であり、無添加水素化アモルファス・シリコンの局在準位分布の評価には最適の方法である。

位相差解析法による評価結果において、無添加水素化アモルファス・シリコンの光キャリアは電子であることを考慮すると、得られた  $\tau_{ROV} v_{th} \sigma(E)$  スペクトルは伝導帯側の局在準位分布に対応している。伝導帯端より  $0.62 \pm 0.02 \text{ eV}$  付近に山形構造の分布が見られるが、これは、いくつかの報告されている実験結果から総合的に判断すると、3配位のシリコン原子に不随した未結合手に原因するものと考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) H. Oheda, H. Okushi, Y. Tokumaru and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **20** (1981), L689.
- 2) C. T. Sah, L. Forber, L. I. Roisier, A. F. Tasch, Jr. and A. B. Tole: Appl. Phys. Lett. **15** (1969), 145.
- 3) S. Sato and C. T. Sah: J. Appl. Phys. **41** (1970), 4175.
- 4) J. W. Chen and A. G. Milnes: Solid-State Electron. **22** (1979), 684.

- 5) F. Richou, G. Pelous and D. Lecrosnier: J. Appl. Phys. **51** (1980), 6252.
- 6) Y. Tokumaru and H. Okushi: Jpn. J. Appl. Phys. **19** (1980), 2441.
- 7) H. Oheda, S. Yamasaki, T. Yoshida, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982), L440.
- 8) W. E. Spear and P. G. LeComber: Solid State Commun. **17** (1975), 1193.
- 9) M. H. Brodsky, M. Cardona and J. J. Cuomo: Phys. Rev. **B16** (1977), 3556.
- 10) J. C. Knights, G. Lucovsky and R. J. Nemanich: Phil. Mag. **B37** (1978), 467.
- 11) G. Lucovsky, R. J. Nemanich and J. C. Knights: Phys. Rev. **B19** (1979), 2064.
- 12) J. A. Reimer, R. W. Vaughan and J. C. Knights: Phys. Rev. Lett. **44** (1980), 193.
- 13) J. A. Reimer, R. W. Vaughan and J. C. Knights: Solid State Commun. **37** (1981), 161.
- 14) M. Tanielian: Phil. Mag. **B45** (1982), 435.
- 15) H. Fritzsche: Solar Energy Mater. **3** (1980), 447.
- 16) T. Tiedje, J. M. Cebulka, D. L. Morel and B. Abeles: Phys. Rev. Lett. **46** (1981), 1425.
- 17) W. E. Spear and P. G. LeComber: Phil. Mag. **33** (1976), 935.
- 18) A. Madan, P. G. LeComber and W. E. Spear: J. Non-Cryst. Solids **20** (1976), 239.
- 19) R. Weisfield, P. Viktrovitch, D. A. Anderson and W. Paul: Appl. Phys. Lett. **39** (1981), 263.
- 20) K. Weber, M. Grünwald, W. Fuhs and P. Thomas: Phys. Status Solidi (b) **110** (1982), 133.
- 21) D. V. Lang, J. D. Cohen and J. P. Harbison: Phys. Rev. **B25** (1982), 5285.
- 22) H. Okushi: Phil. Mag. **B52** (1985), 33.
- 23) S. Yamasaki, N. Hata, T. Yoshida, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka: J. Phys. (Paris) **42** (1981), C4.
- 24) J. D. Cohen, J. P. Harbison and K. W. Wecht: Phys. Rev. Lett. **48** (1982), 109.
- 25) M. H. Brodsky and R. S. Title: Phys. Rev. Lett. **23** (1969), 581.
- 26) K. Morigaki, Y. Sano and I. Hirabayashi: J. Phys. Soc. Jpn. **51** (1982), 147.
- 27) I. Hirabayashi and K. Morigaki: Solid State Commun. **47** (1983), 469.
- 28) H. Dersch, L. Schweitzer and J. Stuke: Phys. Rev. **B28** (1983), 4678.
- 29) H. Okushi, Y. Tokumaru, S. Yamasaki, H. Oheda and K. Tanaka: Phys. Rev. **B25** (1982), 4313.

## 第4章 過渡光電流の解析による伝導帯端裾準位の評価

### 4.1 序 言

アモルファス半導体では、パルス光照射後の過剰キャリアの緩和過程を種々の物理量で観測し、その解析から局在準位についての知見を得ようとする試みがよく行われている。なかでも、通常よく用いられているものに TOF(time of flight) 法がある。光パルスなどにより試料表面近傍に過剰電荷層を誘起し、印加電界の極性に応じて電子または正孔の過剰電荷層が対電極へ走行する様子を過渡光電流として観測する。バンド端近傍に、高い状態密度の局在準位が存在しない結晶半導体では、過剰電荷層はガウス型の空間分布を保ちながら対電極へと走行し、到達時間を応答波形における折れ曲りとしてはっきり知ることができる。これに対し、アモルファス半導体での過渡光電流波形は、一般的に時間のべき乗で減衰する分散型の応答波形である場合が多く、過剰電荷層の対電極への到達をはっきりと知ることができない<sup>1)</sup>。

このような分散型の過渡応答波形は、アモルファス半導体において、光電流のみでなく、ルミネッセンス (luminescence)<sup>2)</sup>、光誘起吸収<sup>3)</sup> など種々の物理量での過渡応答において観測されており、アモルファス半導体での特徴的な現象として知られている。分散型の過渡現象は、アモルファス半導体でのエネルギー的に連続分布した局在準位がキャリア輸送過程に関与している結果と考えられ、物理的に興味をもたれ、実験および理論の両面から多くの研究がなされてきた。初期の研究は、主としてカルコゲナイド系ガラス半導体に対してなされ<sup>4-6)</sup>、その結果見出された分散型過渡光電流の特徴は、

(a) 過渡光電流と時間との関係を、両対数で描いた場合、折れ曲り点（その時刻を  $t_r$  とする）が認められ、分散型の応答波形は  $t_r$  前後の時間領域において、次式で示すように異なるべき指数で特徴づけられる2分枝に区別できる。

$$I_1(t) \sim t^{-1+\alpha_1} \quad (0 \leq \alpha_1 < 1) \quad 0 < t < t_r \quad (4.1)$$

$$I_2(t) \sim t^{-1-\alpha_2} \quad (0 \leq \alpha_2 < 1) \quad t_r < t \quad (4.2)$$

(b) 過渡光電流と時間とのこのような関係は、時間を  $t_r$  で規格すると、印加電界強度に依存しない普遍的な波形となる。このことは、従来のガウス型空間分布で記述される、走行時の、過剰電荷層の幅の拡散による広がりの方立場では説明できない結果である。

分散型の過渡応答についての最初の考察は、Marshall ら<sup>7)</sup> および Silver ら<sup>8)</sup> によりなされた。彼らは、過剰電荷層が対電極へ走行する際、局在準位へ捕獲される過程の存在することが、走行時

間に幅広い分布が生じる原因であるとする定性的な説明を行った。

Scher と Montroll<sup>9)</sup>は、1975年にこの問題を不規則格子点間でのキャリアのホッピング (hopping) による伝導過程として統計的な取扱いを行い、分散型の過渡光電流の特徴(a), (b)を見事に説明することのできる理論を発表した。彼らの理論の本質は、ある格子点から隣の格子点へのキャリアのホッピングによる伝導における待ち時間に分布があると考え、次式で示される時間依存性を仮定した点にある。

$$\phi(t) \sim t^{-1-\alpha} \quad (0 < \alpha < 1) \quad (4.3)$$

彼らは、ホッピングによるキャリア伝導の場合を考察したが、バンド伝導の場合において、キャリア走行時の局在準位への捕獲に引き続く、熱的再放出の割合に式(4.3)で与えられるような事象生起分布を考えることによって解釈可能である。しかし、ある過程の生起頻度が式(4.3)のような統計分布を持つことを前提とする理論の立場からは、実験結果に対する説明は可能であるが、前提として用いた生起頻度分布が、連続分布した局在準位と具体的にどのようなかわりを持つのかについては明確ではない。したがって、彼らの理論は分散型の過渡光電流の現象の理解にとどまり、さらに発展させて過渡光電流の解析から、局在準位についての情報が直ちに得られるものではなかった。

Tiedje と Rose<sup>10)</sup> および Orenstein と Kastner<sup>11)</sup>は、連続的に分布した局在準位内での過剰キャリア分布が、時間的に変化してゆくことが分散型過渡光電流をもたらす原因であるとする理論を提案した。彼らの考え方の概略については次節で簡単に要約する。彼らの理論は、過剰キャリアの緩和過程を一般的に論じたものであることから、単に TOF 法で観測される過渡光電流のみでなく、他の物理量で観測される分散型の過渡応答の理解においても、この理論の考え方を適用することができる。実際、種々の観測量での過渡応答を、このような立場から解析し、局在準位に関する評価を試みている例は多い。

過渡光電流の解析から過剰キャリアの緩和過程を理解しようとする場合、TOF 法だけでなく、平行なオーミック電極を持つ試料に、一様吸収されるパルス光を照射したのち観測される過渡光電流の解析も有効である。この場合の過渡光電流では、光励起された過剰キャリアが再結合過程により消滅するまでの間に、局在準位との間で繰返す捕獲および熱的再放出過程による局在準位とバンド準位との相互作用が強く反映される。

本章と次章では、このような二次光電流の過渡応答の解析から、バンド端近傍を含めた局在準位の状態密度分布、および局在準位を特徴づける輸送パラメータの評価を行う。本章では、まず Tiedje ら、および Orenstein らの提案した多重捕獲緩和理論 (multiple-trapping thermalization theory) の概略を述べ、その後、パルス光照射に対して観測される二次光電流の過渡応答の解析から、伝導帯端近傍の据準位の状態密度分布について考察する。

## 4.2 過剰キャリアの多重捕獲緩和過程と過渡光電流

アモルファス半導体での TOF 測定, およびパルス光照射後の二次光電流の測定において観測される分散型の過渡応答を説明するために, Tiedje と Rose<sup>10)</sup> および Orenstein と Kastner<sup>11)</sup> は, 次のようなモデルを提案した。

モデルにおいて, 光キャリアはバンド伝導をするものと考えている。説明の簡単化のため, ここでは光キャリアは電子であるとする。

パルス光で誘起された過剰電子は伝導帯を走行するが, その際, 局在準位への捕獲と, それに引き続く熱的再放出過程を繰り返し経験する。伝導帯端よりエネルギー  $E$  の深さにある局在準位へ過剰電子が捕獲されたのち, 再び伝導帯へ熱的に放出されるまでには, ほぼ,

$$t = \nu^{-1} \exp(-E/k_B T) \quad (4.4)$$

程度の時間を要する。ここで,  $\nu$  は単位時間に熱的再放出の起り得る最大頻度である。パルス光照射後, エネルギー  $E$  と式 (4.4) で関係づけられる時刻  $t$  以降においては, エネルギー深さ  $E$  の局在準位から伝導帯への, 捕獲電子の熱的再放出過程は十分な頻度で起こり, 伝導帯の自由電子とエネルギー深さ  $E$  の局在準位の捕獲電子とは, 互いに擬熱平衡状態となる。

しかし, 局在準位がバンド端からエネルギー的に連続して分布する場合には, 局在準位の深さに応じて捕獲電子の熱的放出率が異なるため, 伝導帯と擬熱平衡になるまでに要する時間は, 局在準位によって異なる。Tiedje ら<sup>10)</sup>, および Orenstein ら<sup>11)</sup> はこの点に着目し, パルス光励起された過剰キャリアの局在準位分布内における分布の時間変化を考察した。

簡単のため, 彼らは, 局在準位分布が次式で与えられるような指数関数型の場合について考えた。

$$g(E) = N_c \exp(-E/k_B T_0) \quad (4.5)$$

ここで,  $N_c$  はバンド端の状態密度,  $T_0$  は指数関数型の局在準位分布を特徴づける特性温度である。また, パルス光照射直後では, 再結合過程は局在準位への捕獲過程に比べて,それほど重要ではないことが仮定されている。

各局在準位のキャリア捕獲断面積が一定であるとする, パルス光照射直後の捕獲電子は, 式 (4.5) の局在準位分布に比例したエネルギー分布をとる。時間の経過とともに, エネルギー位置の浅い局在準位から順次, 伝導帯と擬熱平衡状態になってゆくと考えることができる。ある時刻  $t$  において, 伝導帯と擬熱平衡状態となっている局在準位のエネルギー範囲は, 式 (4.4) から, 伝導帯端より近似的に



$$E_d(t) = k_B T \ln \nu t \quad (4.6)$$

までであると考えることができる。 $E_d(t)$  より浅い局在準位から熱的に再放出された過剰電子は、 $E_d(t)$  より深い局在準位へ再捕獲される。 $E_d(t)$  は、伝導帯と擬熱平衡状態にあるか否かにより、局在準位を区別する境界準位となっている。

この結果、 $E_d(t)$  より浅い局在準位での過剰電子の分布はボルツマン (Boltzmann) 分布で近似することができ、 $E_d(t)$  よりも深い局在準位では、過剰電子は指数関数型の局在準位分布に比例した分布をしていると考えることができる。この結果、過剰電子の大部分は、 $E_d(t)$  近傍の局在準位に集中していると近似的に見なすことができる。この状況を模式的に図 4.1 に示す。過剰電子の総数  $N_0$  に対する伝導帯の自由電子の数  $n_c(t)$  の比は、次式で近似的に与えられる。

$$\frac{n_c(t)}{N_0} \simeq \frac{N_c}{g(E)} \exp(-E/k_B T) \Big|_{E=E_d(t)} \quad (4.7)$$

局在準位の状態密度分布は指数関数型であることを考慮すると、式 (4.7) より  $n_c(t)$  の時間依存性として次式が得られる。

$$\frac{n_c(t)}{N_0} \simeq (\nu t)^{-1 + \frac{T}{T_0}} \quad (4.8)$$

光電流  $i(t)$  は自由電子数  $n_c(t)$  に比例する量であるから、 $T/T_0$  を  $\alpha$  とおくと、式 (4.8) で与えられる  $i(t)$  は、式 (4.1) で示した実際の観測結果を再現する。すなわち、過剰電子のエネルギー分布が、時間とともに連続的な局在準位分布内を式 (4.6) に従って移動してゆくことで、分散型過渡光電流波形の第一分枝の時間変化が説明される。

この第一分枝の時間領域での過剰電子の緩和は、TOF 法では過剰電荷層が対電極に到達する時刻まで、また二次光電流の過渡応答の場合は再結合過程が支配的となる時刻  $t_R$  まで続く。 $t_R$  以降

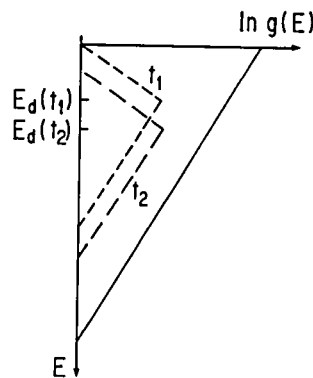


図 4.1 再結合過程が支配的ではない時間領域における、指数関数型据準位分布内での過剰電子分布の時間変化を示す模式図。実線は据準位の状態密度分布、破線は時刻  $t_1$ ,  $t_2$  での過剰電子分布を示す。

の時間領域では、深い局在準位から熱的に再放出された電子は、再び  $E_d(t)$  より深い局在準位へ捕獲されるより、対電極への走行を完了するか、または再結合過程により消滅してゆく割合の方が勝ってくる。したがって、この時間領域での過渡光電流は、局在準位からの熱的再放出過程により、その時間依存性が決定されることになる。時刻  $t_R$  において、 $E_d(t_R)$  よりも深いエネルギーの局在準位での過剰電子の占有率を  $f^*$  とすると、 $t_R$  以降の時刻  $t$  での自由電子数は、図 4.2 に模式的に示すように、 $E_d(t)$  の近傍  $k_B T$  程度のエネルギー幅内での局在準位にある捕獲電子数と、その準位からの熱的放出率との積で近似することができる。

$$n_c(t) \simeq f^* g(E) k_B T \nu \exp(-E/k_B T) |_{E=E_d(t)} \quad (4.9)$$

$g(E)$ 、 $E_d(t)$  に対して、式 (4.5)、(4.6) をそれぞれ考慮すると、式 (4.9) の  $n_c(t)$  は次のような時間依存性を示すことになる。

$$n_c(t) \simeq f^* N_c k_B T \nu (\nu t)^{-1-\alpha} \quad (4.10)$$

この時間依存性は、式 (4.2) で示した分散型の過渡光電流波形の第二分枝の時間依存性に相当し、時刻  $t_R$  での過剰キャリア分布において、浅い局在準位に捕獲された過剰電子から順に、伝導帯へ熱的に再放出されていく過程を反映したものと理解することができる。

このように、彼らは指数関数型の局在準位分布を仮定することによって、非常に簡単な考え方から分散型の過渡光電流の時間変化を説明することができた。Tiedje らはこの結果に基づいて、TOF法の測定で観測される分散型過渡応答を解析し、伝導帯側および価電子帯側の局在準位分布を指数関数型であるとして、その特性温度  $T_0$  の評価を行っている<sup>12),13)</sup>。

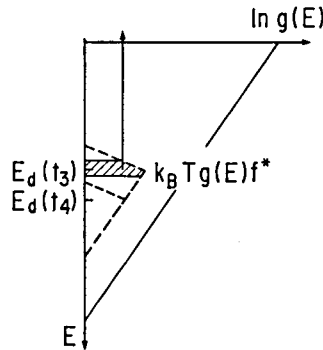


図 4.2 再結合過程が支配的となる時間領域での、過剰電子分布の時間変化を示す模式図。

### 4.3 無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流の解析による評価<sup>14)</sup>

#### 4.3.1 ドリフト移動度

測定に用いた無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンは、それぞれシラン ( $\text{SiH}_4$ )、あるいはシランとホスフィン ( $\text{PH}_3$ ) の混合ガスを原料として高周波グロー放電分解法により作製した。作製条件は、反応ガス圧力 50mTorr、ガス流量 5 sccm、および高周波電力 2 W である。原料ガスの体積混合比  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$  を  $10^{-6} \sim 10^{-2}$  の範囲で変えて燐添加量を変化させた。また、基板に石英を用い、成膜時の基板温度はことわらない限り  $300^\circ\text{C}$  である。

二次光電流の過渡応答の測定には、膜厚約  $2\mu\text{m}$  の薄膜を用い、表面に平行電極としてマグネシウム (Mg) を蒸着した。電極間隔は 2 mm である。マグネシウムが、無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンに対し良好なオーミック電極を形成することは、Matsuura ら<sup>15)</sup>により確認されている。

過渡光電流の測定系の概略を図 4.3 に示す。励起パルス光は、Nd:YAG レーザの第 2 高調波 532nm により色素レーザーを励起して得られる 613.7nm (2.02eV) の光を用いた。パルス光の時間幅は 10nsec である。パルス光は平行電極間を一様に照射し、試料中に均一に吸収される。また、パルス光強度は、1 パルスあたり  $3.9\mu\text{Jcm}^{-2}$  ( $1.24 \times 10^{13}$  光子数  $\text{cm}^{-2}$ ) の弱光強度とした。これは、光励起過剰キャリアによる局在準位の飽和、および試料の光劣化を避けるためである。

試料を温度可変のクライオスタットに装着し、コンピュータ制御によるトランジェント・ディジタイザ (transient digitizer, Tektronix 社製 7912AD および 390AD) を用い、パルス光照射後、 $10^{-8}\text{sec}$  から 10sec までの時間範囲での過渡光電流を測定した。このような広範囲の時間域での測定にあたっては、いくつかの適当な時間軸で観測した応答波形を接続することにより全体の波形を

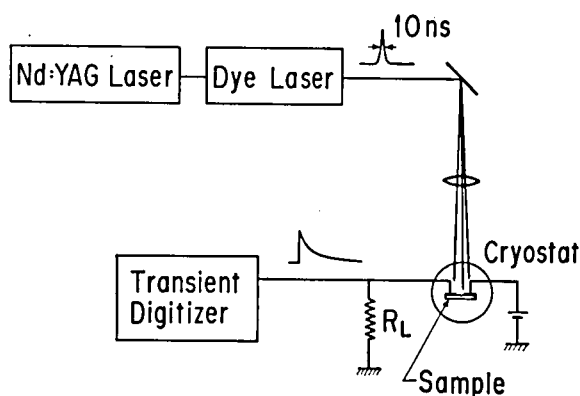


図 4.3 過渡光電流の測定系

再現した。実際の測定においては、長い時間軸から短い時間軸へと測定時間域を変化させた。長時間領域での測定においては、負荷抵抗  $R_L$  の代りに、必要に応じて電流増幅器（Keithley 社製 427 型）を用い、単一パルス光励起に対する過渡光電流を観測した。短時間領域においては、 $50\Omega$  の負荷抵抗を用いて測定するため、繰返しパルス光を用い、過渡光電流の積算平均をとることにより S/N 比（信号対雑音比）を向上させた。このとき、繰返し光、および単一パルス光に対する過渡光電流波形には差異のないことは確認した。

298K における、無添加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流波形を 図 4.4 に示す。基板温度が  $200^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  で作製した二つの試料についての結果である。異なる磷添加量で作製した

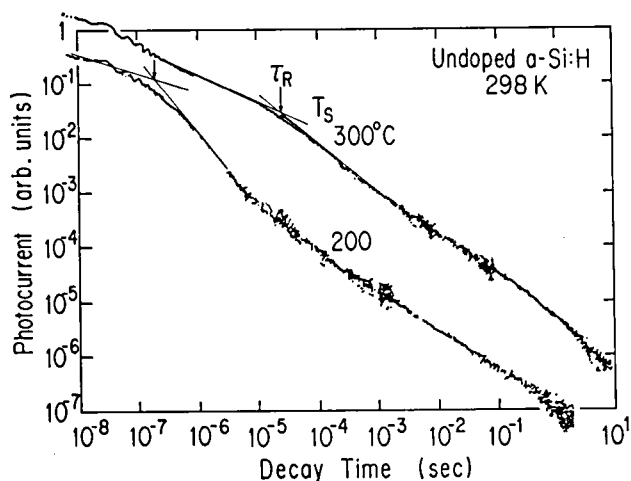


図 4.4 基板温度  $200^\circ\text{C}$  と  $300^\circ\text{C}$  で作製した無添加水素化アモルファス・シリコンにおける室温での過渡光電流。

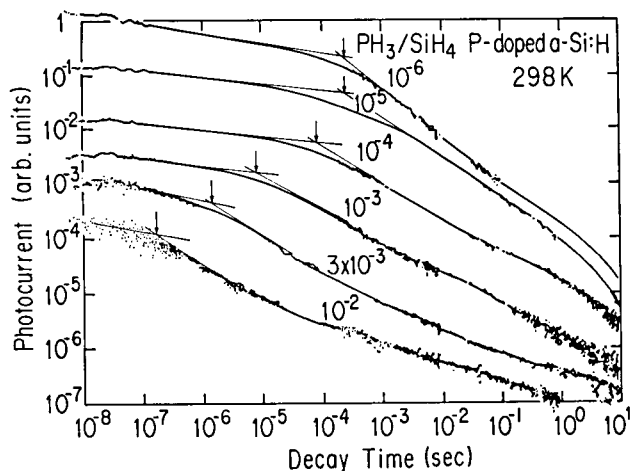


図 4.5 いくつかの異なる磷添加量の水素化アモルファス・シリコンにおける室温での過渡光電流。

いくつかの試料についての過渡光電流波形を、図 4.5 に示す。図 4.4 および 4.5 において、それぞれの応答波形には折れ曲り点が認められ、その時刻  $\tau_R$  は試料の作製条件によって異なる。 $\tau_R$  より短時間側では光電流の減衰は緩やかであるが、 $\tau_R$  以降の長時間領域での減衰は急で、時間のべき乗に従う分散型の過渡光電流が観測される。過渡応答波形での折れ曲り点では、再結合過程、あるいは深い局在準位への捕獲過程が活性になると考えられる。本章では、まず、 $\tau_R$  より短時間側で観測される過渡光電流について考察する。

パルス光照射直後の短時間領域では、図 4.4 および図 4.5 から明らかなように、光電流の減衰は緩やかであり、再結合過程などによる過剰キャリアの消滅過程はまだ支配的ではないと見なすことができる。したがって、この時間領域での電流密度は、過剰キャリア密度  $\Delta n$  とドリフト移動度  $\mu_d$  との積に比例したものと考えることができ、次式で表される。

$$J_s = \Delta n e \mu_d V_{app} / w \quad (4.11)$$

ここで、 $V_{app}$  は印加電圧、 $w$  は電極間距離である。また、入射光子数を  $\Phi$ 、試料の光学吸収係数を  $\alpha_{ab}$ 、反射率を  $R$ 、入射光子あたりの光キャリア生成効率を  $\eta$ 、試料の膜厚を  $d$  とすると、 $\Delta n$  は近似的に次式で与えられる。

$$\Delta n = \eta \Phi (1 - R) [1 - \exp(-\alpha_{ab} d)] / d \quad (4.12)$$

光学測定から、 $R$  および  $\alpha_{ab}$  は独立に知ることができるので、式 (4.11) および (4.12) に従って、短時間領域での電流密度からキャリアのドリフト移動度を見積ることができる。

表 4.1 は、各試料についての 298K における過渡光電流波形で、パルス光照射後 10nsec の時刻での電流密度から評価したドリフト移動度の結果をまとめたものである。計算においては  $\eta = 1$  を仮定し、また、各試料の  $\alpha_{ab}$  および  $R$  は表中に値を示す。

この評価法から得られるドリフト移動度が、電子、正孔のいずれに対するものなのかを知るため、 $J_s$  の温度依存性を 150K から 300K の範囲で測定した。各試料の  $J_s$  は、測定温度範囲で活性化型の温度依存性を示す。

$$J_s \propto \exp(-E_\mu / k_B T) \quad (4.13)$$

ここで、 $E_\mu$  は  $J_s$  の活性化エネルギーである。式 (4.11) および (4.12) 中にはドリフト移動度以外に顕著な温度依存性を示す因子は含まれていないことから、 $E_\mu$  はドリフト移動度の活性化エネルギーと見なすことができる。各試料の  $E_\mu$  は、表 4.1 にまとめてある。

以上の結果、無添加および微量の燐を添加した水素化アモルファス・シリコン ( $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \leq 10^{-4}$ ) のドリフト移動度の値としては  $0.2 \sim 0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  の値が、その活性化エネルギーとして  $0.12 \sim 0.14 \text{ eV}$  の値が得られた。これらの値は、TOF 法から得られている電子の移動度、およびその活性化エネルギーの値とに、それぞれよく一致する<sup>12), 16)</sup>。このことから判断して、無添加および燐添

表 4.1 無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンの室温でのドリフト移動度 ( $\mu_d$ ) とその活性化エネルギー ( $E_\mu$ )。ドリフト移動度はパルス光照射後 10nsec の時刻での電流密度 ( $J_s$ ) から計算した。また、計算にあたって用いた各試料での、2.02eV における光学吸収係数 ( $\alpha_{ab}$ )、反射率 ( $R$ )、および膜厚 ( $d$ ) は表中に示す。

Undoped a-Si : H

| $T_s(^{\circ}\text{C})$                          | 200  | 300  |
|--|------|------|
| $\mu_d(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1})$ | 0.20 | 0.26 |
| $E_\mu(\text{eV})$                               | 0.14 | 0.13 |
| $J_s(\text{A cm}^{-2})$                          | 1.78 | 1.96 |
| $\alpha_{ab}(\times 10^4\text{cm}^{-1})$         | 2.5  | 2.5  |
| $R$  | 0.31 | 0.31 |
| $d(\mu\text{m})$                                 | 1.5  | 1.8  |

P-doped a-Si : H

| $\text{PH}_3/\text{SiH}_4$                       | $10^{-6}$ | $10^{-5}$ | $10^{-4}$ | $10^{-3}$ | $3 \times 10^{-3}$ | $10^{-2}$ |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------------|-----------|
| $\mu_d(\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1})$ | 0.20      | 0.23      | 0.25      | 0.11      | 0.070              | 0.018     |
| $E_\mu(\text{eV})$                               | 0.12      | 0.13      | 0.15      | 0.16      | 0.16               | —         |
| $J_s(\text{A cm}^{-2})$                          | 1.30      | 1.63      | 2.07      | 0.604     | 0.522              | 0.127     |
| $\alpha_{ab}(\times 10^4\text{cm}^{-1})$         | 2.5       | 2.2       | 1.7       | 1.8       | 1.7                | 1.8       |
| $R$  | 0.31      | 0.31      | 0.32      | 0.30      | 0.29               | 0.30      |
| $d(\mu\text{m})$                                 | 2.1       | 1.9       | 1.5       | 2.5       | 1.8                | 1.9       |

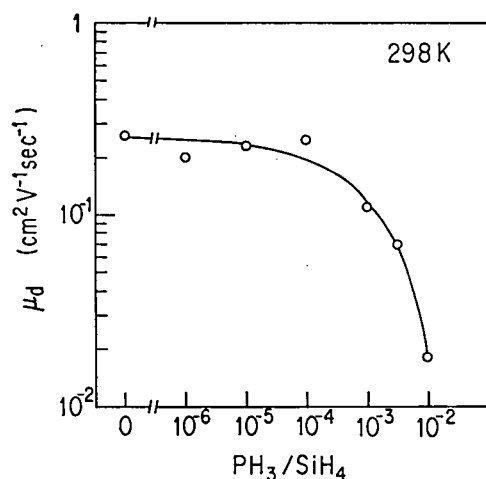


図 4.6 室温での、水素化アモルファス・シリコンの電子ドリフト移動度の燐添加量依存性。

加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流は、電子により担われていると考えられる。

図 4.6 は、298K での電子のドリフト移動度の燐添加量依存性を示す。ドリフト移動度は、燐添加量が  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 \approx 10^{-4}$  付近まではほぼ一定であるが、添加量がさらに増加すると急激に減少する。電子のドリフト移動度は、伝導帯および伝導帯端の裾準位にある過剰電子に対する平均的な移動度

であるから、 $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 > 10^{-4}$  でのドリフト移動度の減少は、磷添加に伴い伝導帯端裾準位の分布の様子、およびその状態密度に変化が生ずるためであると思われる。

#### 4.3.2 伝導帯端裾準位<sup>14)</sup>

バンド端近傍の局在準位がエネルギー的に連続して分布している系での過渡光電流波形において、再結合過程などがまだ支配的ではない短時間領域では緩やかな分散型の過渡応答が観測される。これは、4.2節で述べたとおり、連続的な局在準位分布内での過剰キャリアの分布が時間的に変化することと関係した現象として多重捕獲緩和理論では解釈されている。特に、指数関数型の局

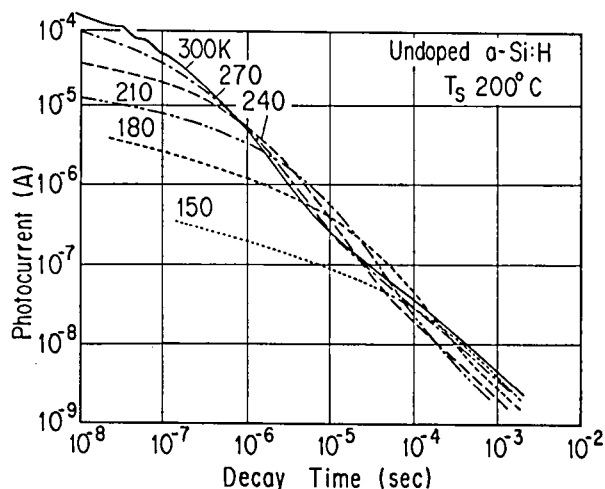


図 4.7 いくつかの温度で測定した、基板温度200°Cで作製した無添加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流。

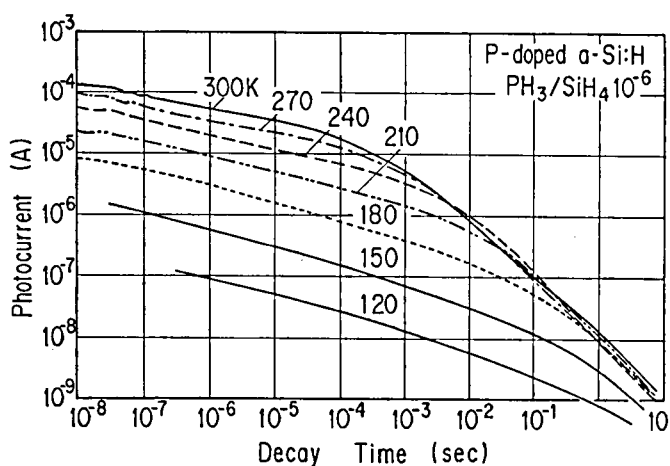


図 4.8 いくつかの温度で測定した、磷添加水素化アモルファス・シリコン（磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-6}$ ）の過渡光電流。

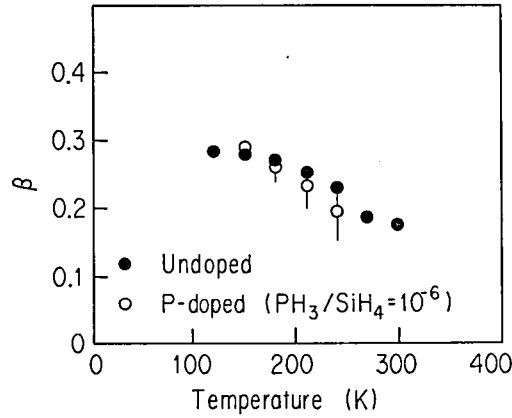


図 4.9 図 4.7 および図 4.8 での短時間領域での過渡光電流を、 $I(t) \sim t^{-\beta}$  と表した時のべき指数  $\beta$  の温度依存性。  
黒丸は無添加水素化アモルファス・シリコンの場合を、白丸はリン添加水素化アモルファス・シリコンの場合を示す。

在準位分布の場合には、過渡光電流の時間依存性は式 (4.8) で与えられ、その時間依存性でのべき指数は、指数関数型分布を特徴づける特性温度  $T_0$  を用いて、 $-1 + T/T_0$  と表される。べき指数と  $T_0$  との間での非常に単純な関係を利用し、過渡光電流の解析から、裾準位の分布を指数関数型と見なし、その特性温度を評価することが実際に多く試みられている。しかし、バンド端裾準位の分布を指数関数型としたのは、あくまで現象の説明を単純化するための仮定であることに注意する必要がある。本節では、無添加およびリン添加水素化アモルファス・シリコンの光電流は電子により担われているという前節での結果を踏まえて、短時間領域での分散型過渡二次光電流波形のべき指数の温度依存性を調べ、伝導帯端の局在準位分布の様子について議論する。

基板温度  $200^\circ\text{C}$  で作製した無添加水素化アモルファス・シリコン、および微量のリン ( $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-6}$ ) を添加した水素化アモルファス・シリコンでの過渡二次光電流をいくつかの温度で測定した結果を、それぞれ図 4.7 および図 4.8 に示す。各試料の過渡光電流波形では、深い局在準位への捕獲あるいは再結合過程が支配的となることに対応した折れ曲り (時刻  $\tau_R$ ) が見られ、測定温度の上昇とともに短時間側へ移動する。 $\tau_R$  より短時間領域での過渡光電流は次式で表すことができる。

$$I(t) \sim t^{-\beta} \quad (4.14)$$

図 4.7 および図 4.8 から、べき指数  $\beta$  を読み取り、図 4.9 にその結果をまとめた。黒丸は無添加、白丸はリン添加試料に対するものである。得られた  $\beta$  の温度依存性は、いずれの試料においても非常に緩やかである。

伝導帯端の裾準位のエネルギー分布が、式 (4.5) で与えられるような指数関数型である場合に、多重捕獲緩和理論から予想される  $\beta$  の温度依存性は

$$\beta = 1 - T/T_0 \quad (4.15)$$



である。この式によると、 $\beta$ は絶対零度で1、 $T=T_0$ で0の値をとる線型の温度変化を示すはずである。しかし、図4.9に示す結果では、絶対温度零度への $\beta$ の外挿値は0.3~0.4であり、式(4.15)の関係から外れる。この不一致、および $\beta$ の温度依存性が非常に緩やかであることから判断して、今、考察している時間領域では、多重捕獲緩和理論で説明されているように、過剰キャリア分布が時間的に変化しているとは考えにくい。すなわち、伝導帯端の裾準位は、指数関数で代表されるような連続分布したものではないことを示唆している。

この点については、別の議論からも示すことができる。多重捕獲緩和理論に従うと、4.2節で述べたとおり、深い局在準位への捕獲、または再結合過程が支配的になる時刻 $\tau_R$ までの時間領域においては、過剰キャリアの総数は保たれたままで、その分布は時間の経過とともに連続分布した裾準位内を深いエネルギー方向へと移動してゆく。その様子は、式(4.6)で与えられる $E_d(t)$ により特徴づけられる。深い局在準位への捕獲、または再結合過程が活性となりはじめるのは、 $E_d(t)$ が次式で定義されるエネルギー位置 $E_R$ に達する時刻においてである。

$$\int_{E_R}^{\infty} b_t(E)g(E)dE = b_R N_R \quad (4.16)$$

ここで、 $b_t(E)$ はエネルギー深さ $E$ の局在準位でのキャリア捕獲係数、 $N_R$ は深い局在準位または再結合中心の状態密度、 $b_R$ はそのキャリア捕獲係数または再結合係数である。 $E_d(t)$ より浅い局在準位は伝導帯と擬熱平衡状態にあると考えられるから、ある時刻 $t$ での捕獲割合は、 $E_d(t)$ よりも深い裾準位への捕獲過程により決まり、 $E_d(t)$ が時間とともに伝導帯から遠ざかるに従い減少する。 $E_d(t)$ が $E_R$ のエネルギー位置に達した時、この捕獲割合は再結合割合に一致する。この時刻以後は、再結合割合の方が勝ることとなり、再結合過程が支配的になると言える。よって、 $E_R$ と、再結合過程あるいは深い局在準位への捕獲過程が支配的になり始める時刻 $\tau_R$ との関係は次式で与えられることになる。

$$E_R = k_B T \ln(\nu \tau_R) \quad (4.17)$$

$E_R$ は、 $\tau_R$ の対数の温度依存性から評価することができる。

無添加および微量の燐( $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-6}$ )を添加した試料での過渡光電流の測定結果、図4.7および図4.8から求めた $\tau_R$ の温度依存性を、図4.10に示す。いずれの試料の場合においても、活性化エネルギーの見積りから、 $E_R$ の値として0.2eVの値が得られる。しかし、両試料で見積られる $\tau_R$ の絶対値には、約3桁程度の違いが見られており、式(4.17)が成り立つとすると、両試料の $\nu$ の値には約3桁の違いがなければならない。詳細平衡の条件より、 $\nu$ は裾準位のキャリア捕獲断面積とキャリアの熱速度との積に比例した量( $N_c \nu_{th} \sigma$ )に等しいことから、キャリア捕獲断面積にこの違いは帰着されねばならない。しかし、無添加試料の場合に対し、わずか1ppmの微量の燐添加により伝導帯端裾準位の性質が大きく変化し、キャリア捕獲断面積に3桁もの違いが生ずるとは考えにくい。このことから、 $\tau_R$ より短時間領域での過渡光電流は、連続分布した裾準位内での、

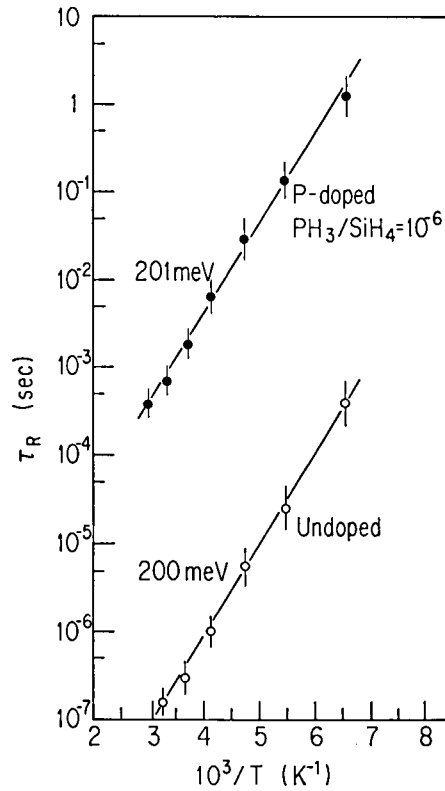


図 4.10 図 4.7 および図 4.8 より求めた  $\tau_R$  の温度依存性。  
 白丸は無添加水素化アモルファス・シリコンの場合を，黒  
 丸は燐添加水素化アモルファス・シリコンの場合を示す。

過剰キャリアの多重捕獲緩和過程を反映したものではないと判断される。

図 4.9 に見られるように，短時間領域での過渡光電流の時間依存性を特徴づける，べき指数の温度依存性が緩やかであること，さらに無添加および微量の燐添加水素化アモルファス・シリコンでは，図 4.10 に示したように  $\tau_R$  がほぼ同じ活性化エネルギーを持つことなどから考えて，伝導帯端近傍の裾準位はエネルギー的に連続した局在準位分布であると言うよりは，比較的にはっきりとした離散準位として伝導帯端からはば 0.2eV 付近に存在していると考え必要がある。

#### 4.4 考 察

Tiedje ら<sup>10)</sup>，Orenstein ら<sup>11)</sup> による多重捕獲緩和理論の提案以来，その物理的描像の簡潔さもあって，アモルファス半導体で観測される種々の物理量での分散型過渡応答を，この理論に基づいて説明しようとする試みが数多くなされてきている。しかし，多重捕獲緩和理論において，非常に簡単な考察から，実験結果をよく再現する式 (4.8) および (4.10) を導くことができた理由は，バ

バンド端近傍の裾準位の分布を指数関数型と仮定した点にある。また、裾準位分布が、あるエネルギー深さ以降なくなるのではなく、単調に深いエネルギー側へ連続分布するものと考えている点も、重要な要因である。

バンド端近傍の裾準位の分布に対して仮定を置かず、過渡光電流波形の解析から、裾準位の状態密度分布を評価しようとする試みが一方にある。Michiel ら<sup>17)</sup>の提案した方法は、初期の Scher と Montroll<sup>9)</sup>の考え方に基礎を置いており、純粋に解析的なものであるため、分散型の過渡応答が裾準位内での過剰キャリアの挙動とどう関係しているのかについては何も答えてはいない。

光電流の緩和過程における過剰キャリアの、局在準位への捕獲、熱的再放出を繰返す多重捕獲の概念は、古くから光電流の解析において用いられている。Tiedje ら<sup>10)</sup>、Orenstein ら<sup>11)</sup>による多重捕獲緩和理論は、過剰キャリアがこの多重捕獲過程を経験することにより、そのエネルギー分布が時間的により深いエネルギー側へ移ってゆくとする点に考え方の新しさがある。指数関数型の裾準位分布を仮定したのは、アモルファス半導体での過剰キャリアの多重捕獲過程による緩和が、連続的な裾準位分布内で起きている場合には、分散型の過渡光電流が生じ得ることを強調して示すためである。したがって、彼らの理論に基づいて、バンド端近傍の裾準位の状態密度分布を評価している報告がいくつかあるが<sup>12), 18), 19)</sup>、その場合には十分な注意が必要である。

実際、分散型の過渡応答を特徴づける、べき指数  $\alpha$  は、短時間領域の第一分枝から求めたものと、長時間領域の第二分枝から求めたものにおいて、その温度依存性には理論上、差異はないはずであるが、Tiedje ら<sup>12)</sup>および Kirby ら<sup>18)</sup>が無添加水素化アモルファス・シリコンで得た実験結果を見ると、両分枝から評価した  $\alpha$  の温度依存性には顕著な違いが見られる。特に、第二分枝から得られた  $\alpha$  の温度依存性での低温側への外挿値は、理論で予測される絶対零度とは大きく異なる温度である。

指数関数型の裾準位分布を仮定した多重捕獲緩和理論と実験結果との間で見られるこの矛盾に注目し、Marshall ら<sup>20)</sup>は裾準位分布に対して、いくつかの場合を想定し、モンテカルロ (Monte Carlo) 法による数値計算によりそれぞれの場合の過渡応答を計算した。その結果から分散因子  $\alpha$  を読み取り、その温度依存性と実験結果とを比較した。その結果、実験で得られた  $\alpha$  の温度依存性をよく再現するのは、指数関数型のように単調に連続分布するものではなく、あるエネルギー深さ以降で状態密度がほとんど消滅する線形型の分布、あるいは、ある幅のエネルギー的広がりを持った離散型の分布であった。彼らが想定した分布のうちでは、 $E \exp[-(E/k_B T)^2]$  型の変型ガウス分布の場合が最もよく実験結果と一致している<sup>20)</sup>。また、Overhof<sup>21)</sup>は、バンド端に 0.2eV 程度のポテンシャルの揺らぎを仮定して、過渡光電流についての数値計算を行い、第一、第二分枝から得られる分散因子  $\alpha$  の温度依存性が、実験結果をよく再現することを報告している。Marshall ら<sup>20)</sup>および Overhof<sup>21)</sup>の数値計算の結果は、本研究で結論したように、伝導帯端の裾準位は指数関数型の連続分布ではなく、バンド端から 0.2eV 程度のエネルギー深さに離散準位が存在するものであることを支持している。

さらに、水素化アモルファス・シリコンの伝導帯端近傍の裾準位が、指数関数型の連続分布ではないことを示す実験結果もいくつか報告されている。Orlowski<sup>22)</sup>は、無添加水素化アモルファス・シリコンについて、15psec 幅のパルス光照射後の過渡二次光電流の測定を行い、0.6~100nsec の短時間領域での過渡光電流の分散因子の温度依存性を調べた。その結果は、図 4.9 に示す本研究での結果と同様、非常に緩やかな温度依存性であることを報告している。このことから、彼らも指数関数型とは異なる裾準位分布の可能性について言及している。彼らの結果で注目したいのは、本研究での観測時間よりも短時間域(0.6~100nsec)で分散因子は緩やかな温度依存性を示しており、この短時間領域においても過剰キャリアの多重捕獲緩和過程は考えられず、裾準位と伝導帯との間はずでに擬熱平衡状態にあるとみられることである。

Marshall ら<sup>23)</sup>は、無添加水素化アモルファス・シリコンについて、TOF 法により電子のドリフト移動度の温度依存性を調べ、その活性化エネルギーが印加電界によりどう変化するかを検討した。その結果、約  $5 \times 10^4 \text{Vcm}^{-1}$  より高電界の場合には、電界の増加とともに活性化エネルギーは小さくなる。これは、対電極への走行時に、過剰キャリアは裾準位への捕獲と、熱的再放出による熱的相互作用を経験するが、それに関与する実効的トラップ準位のエネルギー範囲が、電界の増加とともにより浅いエネルギー範囲に限られてゆくことに対応する。しかし、 $5 \times 10^4 \text{Vcm}^{-1}$  以下の弱電界になると、活性化エネルギーは印加電界強度に依存なくなり、ほぼ一定の 0.14eV の値となっている。もし、裾準位の分布が指数関数型のように禁制帯内深くまで連続的に分布したものであるならば、弱電界であるほど、対電極へ到達するまでの間に過剰キャリア分布はより深いエネルギーまで熱緩和する(伝導帯と擬熱平衡状態となるエネルギー範囲がより深くなるとも言える)ことになり、ドリフト移動度の活性化エネルギーには弱電界においても、電界依存性が見られるはずである。弱電界領域において一定の活性化エネルギーへ収束する実験結果は、裾準位の分布がエネルギー的にどこまでも単調に連続分布しているのではなく、バンド端からあるエネルギー深さ以降で、急激に裾準位の状態密度が減少していることを示している。

本研究での結果、および以上述べたいくつかの報告されている結果は、水素化アモルファス・シリコンの伝導帯端の裾準位がバンド端から指数関数的に禁制帯内深くまで連続分布しているのではなく、バンド端から 0.14~0.2eV 付近に何らかの構造を持った分布をしていると考えた方がよいことを示している。Tiedje らの提案した多重捕獲緩和理論では、前述したように過剰キャリアの緩和過程の物理的描像を明確にすることが主目的であり、説明を単純化するために裾準位分布は指数関数型であると仮定した。この結果、過渡光電流での分散因子  $\alpha$  と、指数関数型分布の特性温度との間で単純な関係が導かれ、過渡光電流が分散型となることの物理的本質を理解することに成功した。このため、アモルファス半導体の多くの物理量で観測される分散型の過渡応答を、現象論的に理解する上で多重捕獲緩和理論は優れている。しかし、バンド端近傍の裾準位の分布を指数関数型と考えるのは、あくまで仮定であるため、実験結果の解析にこの理論を適用しようとする場合には、十分な注意が必要である。

## 4.5 結 言

本章では、無添加および燐添加アモルファス・シリコンについてパルス光照射後の過渡二次光電流を観測し、再結合過程などがまだ支配的ではない短時間領域での過渡光電流波形の解析を行った。得られた結果は、次のように要約することができる。

(1) パルス光励起直後の過渡光電流には顕著な減衰は見られず、再結合過程あるいは深い局在準位への捕獲過程はまだ活性とはなっていないと考えられる。このため、この時間領域での電流密度は過剰キャリア密度、ドリフト移動度および電界強度の積に比例した量であり、ドリフト移動度を評価することができる。

無添加および微量の燐を添加した水素化アモルファス・シリコンでは、室温でのドリフト移動度として  $0.2 \sim 0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ 、その活性化エネルギーとして  $0.12 \sim 0.14 \text{ eV}$  の値が得られた。このドリフト移動度は、その絶対値および活性化エネルギーから判断して、電子に対するものである。

(2) 電子のドリフト移動度の燐添加量依存性において、 $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 > 10^{-4}$  になると電子のドリフト移動度は急激に減少しており、バンド端の裾準位に燐添加に伴う何らかの変化が生じていることを示している。

(3) 短時間領域での過渡光電流の減衰は、時間のべき乗に従い、 $I(t) \sim t^{-\beta}$  と表すことができ、いわゆる分散型の過渡応答を示す。

べき指数  $\beta$  の温度依存性の測定結果は、指数関数型の裾準位分布を仮定した多重捕獲緩和理論から予想されるものとは異なり、非常に緩やかな温度変化であった。

また、過渡二次光電流波形において、再結合過程が活性となることを示す折れ曲り点  $\tau_R$  の温度依存性での活性化エネルギーとして  $0.2 \text{ eV}$  の値が得られた。

本研究でのこのような実験結果と、指数関数型の裾準位内での過剰キャリアの多重捕獲緩和過程に対して疑問を投げかけるいくつかの実験結果、およびシミュレーション結果の報告を総合的に考察した。その結果、無添加および微量の燐を添加した水素化アモルファス・シリコンの伝導帯端近傍の裾準位は、指数関数的に単調に禁制帯内深くまで連続的に分布しているのではなく、伝導帯端から  $0.2 \text{ eV}$  付近に離散的な局在準位分布の存在を考える必要があることを示した。

## 参 考 文 献

- 1) J. M. Marshall: Rep. Prog. Phys. **46** (1983), 1235.
- 2) C. Tsang and R. A. Street: Phys. Rev. **B19** (1979), 3027.
- 3) Z. Vardeny, P. O'Conner, S. Ray and J. Tauc: Phys. Rev. Lett. **44** (1980), 1267.
- 4) D. M. Pai and M. E. Scharfe: J. Non-Cryst. Solids **8-10** (1972), 752.

- 5) D. M. Pai: *Proc. 5th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors* (Taylor and Francis, 1974, London), p. 355.
- 6) G. Pfister and H. Scher: *Adv. Phys.* **27** (1978), 747.
- 7) J. M. Marshall and A. E. Owen: *Phil. Mag.* **24** (1971), 1281.
- 8) M. Silver, K. S. Dy and D. L. Huang: *Phys. Rev. Lett.* **27** (1971), 21.
- 9) H. Scher and E. W. Montroll: *Phys. Rev.* **B12** (1975), 2455.
- 10) T. Tiedje and A. Rose: *Solid State Commun.* **37** (1980), 49.
- 11) J. Orenstein and M. A. Kastner: *Solid State Commun.* **40** (1981), 85.
- 12) T. Tiedje, J. M. Cebulka, D. L. Morel and B. Abeles: *Phys. Rev. Lett.* **46** (1981), 1425.
- 13) T. Tiedje, B. Abeles and J. M. Cebulka: *Solid State Commun.* **47** (1983), 493.
- 14) H. Oheda: *Phil. Mag.* **B52** (1985), 857.
- 15) H. Matsuura, T. Okuno, H. Okushi, S. Yamasaki, A. Matsuda, N. Hata, H. Oheda and K. Tanaka: *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** (1983), L197.
- 16) W. E. Spear: *J. Non-Cryst. Solids* **59-60** (1983), 1.
- 17) H. Michiel, J. M. Marshall and G. J. Adriaenssens: *Phil. Mag.* **B48** (1984), 187.
- 18) P. B. Kirby, W. Paul, S. Ray and J. Tauc: *Solid State Commun.* **42** (1982), 533.
- 19) C. Y. Huang, S. Guha and S. J. Hudgens: *Phys. Rev.* **B27** (1983), 7460.
- 20) J. M. Marshall, H. Michiel and G. J. Adriaenssens: *Phil. Mag.* **B47** (1983), 211.
- 21) H. Overhof: *J. Non-Cryst. Solids* **59-60** (1983), 57.
- 22) T. E. Orlowski: *Solid State Commun.* **56** (1985), 265.
- 23) J. M. Marshall, R. A. Street and M. J. Thompson: *Phil. Mag.* **B54** (1986), 51.

## 第5章 過渡光電流の解析による燐添加水素化アモルファス・シリコンの正孔捕獲準位の評価

### 5.1 序 言

前章では、パルス光照射直後の、再結合過程がまだ活性ではない短時間領域での過渡光電流について考察した。パルス光励起された過剰電子は、伝導帯端から約0.2eVのところにある浅い局在準位に捕獲され、比較的短時間(<10nsec)のうちに伝導帯との間で擬熱平衡状態となっていることを述べた。ところで、図4.5に示す燐添加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流波形において、図中の折れ曲り点以後の再結合過程が活性となる時間領域においても、過渡光電流は依然として分散型である。燐添加水素化アモルファス・シリコンでの再結合は、過剰電子および正孔間の二分子再結合過程であることを考えると、この長時間領域での分散型過渡光電流の原因は、過剰電子側ではなく、過剰電子との再結合にあずかる過剰正孔側にあると推測される。

図4.5に見られるように、短時間領域での過渡光電流の減衰は緩やかであり、再結合過程はまだ活性とはなっていない。このため、パルス光励起された過剰正孔は、一旦、価電子帯端の裾準位、あるいは深い局在準位に捕獲される。このいずれの準位に、過剰正孔が最初捕獲されるかによって、考慮すべきその後の再結合過程、すなわち分散型過渡光電流の原因も異なってくる。過剰正孔が価電子帯端の裾準位にまず捕獲されるとすると、ある再結合中心を介する電子との再結合過程が活性となるまで、過剰正孔は4.2節で述べた多重捕獲緩和過程により、裾準位内を緩和することになる。しかし、4.3.2項で過剰電子の多重捕獲緩和過程の可能性を検討した時と同様の議論により、過剰正孔についても裾準位への捕獲と、その後の再結合中心を介する電子との再結合過程は、燐添加水素化アモルファス・シリコンでは支配的ではないと見なせる。したがって、パルス光励起された過剰正孔は、深い局在準位(正孔捕獲準位)に捕えられたのち、再結合中心を介してではなく、直接、過剰電子と再結合すると考えられる。この場合、分散型過渡光電流の原因は、再結合係数の分布に帰せられる。この点については、5.4節でさらに考察する。

また、このように燐添加水素化アモルファス・シリコンの再結合過程において支配的な役割を果たす正孔捕獲準位は、図4.5において長時間領域での過渡光電流波形に構造が認められることから、いくつかの異なる性質のものが存在するものと思われる。これら正孔捕獲準位についての知見は、分散型過渡光電流の解析から得られると期待される。

燐添加水素化アモルファス・シリコンのフェルミ準位は、伝導帯に近く位置するため、禁制帯幅より小さいエネルギーの励起光に対しては、局在準位から伝導帯への光学遷移のみが生じ得る。したがって、励起光のエネルギーを変化させて、禁制帯中に何種類か存在する正孔捕獲準位の、再結

合過程における活性、不活性を選択的に制御することが可能である。本章では、励起光のエネルギーを変化させることにより、再結合過程に関与する正孔捕獲準位の範囲を変化させ、それに伴う過渡光電流の応答の変化を、周波数領域、および時間領域での過渡応答の観測から調べる。この観測結果の解析から、正孔捕獲準位の種類とそのエネルギー位置、さらに各正孔捕獲準位を特徴づける再結合係数などの輸送パラメータの評価を行う。

## 5.2 燐添加水素化アモルファス・シリコンの正孔捕獲準位<sup>1)</sup>

序言で述べたように、燐添加水素化アモルファス・シリコンでは、禁制帯幅より小さなエネルギーを持つ励起光に対しては、局在準位から伝導帯への光学遷移が主である。このため、励起光のエネルギーを変化させ、局在準位の電子占有状態を変化させることができる。言い換えると、熱平衡状態において電子で占有されていた正孔捕獲準位は、適当なエネルギーの励起光照射による伝導帯への光学的電子励起に伴って、空の電子占有状態、すなわち、正孔を捕獲した状態となり、再結合過程において活性となることが予想される。

本節では、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの光キャリアである過剰電子の寿命の、励起エネルギー依存性を測定し、その結果から、正孔捕獲準位のエネルギー位置についての考察を行う。

### 5.2.1 キャリア寿命の励起エネルギー依存性

本節では、変調光電流強度と定常光電流との関係から、キャリア寿命の励起エネルギー依存性を評価する。変調光電流の測定は、測定試料への照射光強度を弱く保ち、禁制帯中の電子占有状態をできるだけ熱平衡に近い状態に保って行うが、その解析については第2章で位相差に注目して述べた。本節での評価法導出のために、変調光電流強度に注目して、第2章での変調光電流の解析の要点をまず整理しておく。

解析の簡単化のため、電子が支配的な光キャリアである系を考える。変調光を照射した時の、伝導帯の電子、 $n_c$ 、および伝導帯端からエネルギー深さ $E$ の局在準位での捕獲電子、 $n_i(E)$ に対する速度方程式は、それぞれ次式で表される。

$$\frac{dn_c}{dt} = \eta \left( \frac{\Phi_{ab}}{2} \right) [1 + \exp(i\omega t)] - \int_0^{E_s} \frac{dn_i(E)}{dt} dE - \frac{n_c - n_{c0}}{\tau_R} \quad (5.1a)$$

$$\frac{dn_i(E)}{dt} = n_c [g(E) - n_i(E)] v_{th} \sigma_e - N_c v_{th} \sigma_e n_i(E) \exp(-E/k_B T) \quad (5.1b)$$

ここで  $\Phi_{ab}$  は変調光に対応して測定試料に吸収される光子数の振幅強度、 $\eta$  は吸収光子あたりの光キャリア生成効率、 $n_{c0}$  は熱平衡状態での伝導帯の電子密度、 $N_c$  は伝導帯端の状態密度、 $g(E)$  は局在準位の状態密度、 $v_{th}$  はキャリアの熱速度、 $\sigma_e$  は局在準位の電子捕獲断面積、および  $\tau_R$  はこ



ここで議論しようとする光キャリアである電子の寿命である。変調光の時間変化に対応して、 $n_c$  および  $n_i(E)$  も定常成分と変調成分の和として次の形をとると予想される。

$$n_c = n_{cd} + n_{ca} \exp(i\omega t) \quad (5.2a)$$

$$n_i(E) = n_{id}(E) + n_{ia}(E) \exp(i\omega t) \quad (5.2b)$$

以上の式 (5.1a)～(5.2b) を解くことにより、定常光電流および変調光電流強度に、それぞれ関係した量である伝導帯の過剰電子の定常成分、 $n_{cd} - n_{co}$  および変調成分、 $n_{ca}$  に対する表式が得られる。

$$\Delta n_c = n_{cd} - n_{co} = \eta(\Phi_{ab}/2)\tau_R \quad (5.3)$$

$$n_{ca} = \frac{\eta(\Phi_{ab}/2)}{\sqrt{A(\omega)^2 + B(\omega)^2}} \exp(-i\phi) \quad (5.4)$$

ここで、 $A(\omega)$  および  $B(\omega)$  は、それぞれ式 (2.12) および式 (2.13) で定義される。また、位相差  $\phi$  は、

$$\tan \phi = B(\omega)/A(\omega) \quad (5.5)$$

と表される。式 (5.5) を用いて式 (5.4) を書き直すと

$$n_{ca} = \frac{1}{B(\omega)} \frac{\eta(\Phi_{ab}/2)\tan \phi}{\sqrt{1+(\tan \phi)^2}} \exp(-i\phi) \quad (5.6)$$

となる。2.2.1項で示したように、 $B(\omega)$  は変調光電流での実効的境界準位  $E_\omega$  と、擬フェルミ準位  $E_{fn}$  とのエネルギー的位置関係によって異なる表式をとる。 $E_{fn}$  が  $E_\omega$  より深い時には、

$$B(\omega) = \omega + (\pi/2)k_B T v_{th} \sigma_e g(E_\omega) \quad (5.7)$$

であり、 $E_{fn}$  が  $E_\omega$  より浅い時には、

$$B(\omega) = \omega [1 + (k_B T / n_{cd}) g(E_{fn})] \quad (5.8)$$

である。ここで、変調光電流での実効的な寿命として

$$\tau_{ac} = \frac{1}{B(\omega)} \frac{\tan \phi}{\sqrt{1+(\tan \phi)^2}} \quad (5.9)$$

を定義すると、式 (5.6) より  $n_{ca}$  の振幅強度として次式が得られる。

$$|n_{ca}| = \eta(\Phi_{ab}/2)\tau_{ac} \quad (5.10)$$

式 (5.3) および (5.10) により、光電流の定常成分、変調成分の振幅について、次の表式にまとめ

ることができる。

$$\Delta I_{dc} = \eta(\Phi_{ab}/2)e\mu_0\tau_R V_{appl}/w \quad (5.11)$$

$$\Delta I_{ac} = \eta(\Phi_{ab}/2)e\mu_0\tau_{ac} V_{appl}/w \quad (5.12)$$

ここで、 $e$ は電子の電荷、 $\mu_0$ は電子の移動度、 $V_{appl}$ は印加電圧、および $w$ は電極間距離である。 $\Delta I_{dc}$ と $\Delta I_{ac}$ との比をとることにより次式が導かれる。

$$\tau_R = \frac{\Delta I_{dc}}{\Delta I_{ac}} \tau_{ac} = \frac{1}{B(\omega)} \frac{\Delta I_{dc}}{\Delta I_{ac}} \frac{\tan \phi}{\sqrt{1+(\tan \phi)^2}} \quad (5.13)$$

$B(\omega)$ は測定試料に固有の定数であるから、任意の変調周波数において、位相差 $\phi$ が励起エネルギー依存性を示さないような測定条件が選べれば、式(5.13)より $\Delta I_{dc}/\Delta I_{ac}$ の励起エネルギー依存性はそのままキャリア寿命の励起エネルギー依存性を表すことになる。

式(5.13)に基づいて、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの光キャリアである電子の寿命について、その励起エネルギー依存性を評価した。なお、本章の測定に用いる試料は、第4章で述べた作製法により得られたものである。測定試料の形状も前章でのものと同じであり、試料表面にマグネシウム(Mg)の平行電極を有する。変調光電流の測定系ならびに測定法は、第3章で説明したとおりである。

実際の測定では、はじめに述べたように禁制帯中の局在準位の電子占有状態への影響をできるだけ小さくするため、 $\Delta I_{dc}$ を暗電流 $I_{dark}$ よりも小さな値で、かつ、励起光のエネルギー変化に対して、ある一定値を保つよう励起光強度を調節しながら、 $\Delta I_{ac}$ および $\phi$ の励起エネルギー依存性を測定した。

キャリア寿命の励起エネルギー依存性の測定を行う前に、まず $\Delta I_{dc}$ および $\Delta I_{ac}$ の励起光強度依存性を調べた。燐添加量が $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-5}$ の試料での、 $\Delta I_{dc}$ と $\Delta I_{ac}$ の励起光強度依存性をまとめたものが図5.1(a)および(b)である。励起光強度は、 $\Delta I_{dc}$ が試料の暗電流( $I_{dark}=4.8 \times 10^{-7}\text{A}$ )より小さな値をとる範囲で変化させた。 $\Delta I_{dc}$ および $\Delta I_{ac}$ の励起光強度依存性を特徴づけるべき指数を、それぞれ $\gamma_{dc}$ および $\gamma_{ac}$ とすると、図5.1(a)、(b)に示した $\Delta I_{dc}$ と $\Delta I_{ac}$ の両対数の関係における直線の傾きは $\gamma_{ac}/\gamma_{dc}$ である。図から明らかなように、 $\gamma_{ac}/\gamma_{dc}$ の値は励起光のエネルギーによらず、ほぼ同じ値である。この状況は、変調周波数を変化させても同じである。したがって、図5.1(a)、(b)での測定範囲内の値に $\Delta I_{dc}$ を選べば、 $\Delta I_{ac}/\Delta I_{dc}$ の励起エネルギー依存性は、 $\Delta I_{dc}$ にはよらない。

いくつかの変調周波数のもとで測定した、 $\Delta I_{ac}/\Delta I_{dc}$ および $\phi$ の励起エネルギー依存性を図5.2に示す。いずれの量とも低エネルギー領域で励起エネルギー依存性が顕著である。位相差については、変調周波数の増加とともに励起エネルギー依存性は軽減してゆき、778Hzではほとんど励起エネルギー依存性は見られなくなる。したがって、この時の $\Delta I_{ac}/\Delta I_{dc}$ の励起エネルギー依存性は、

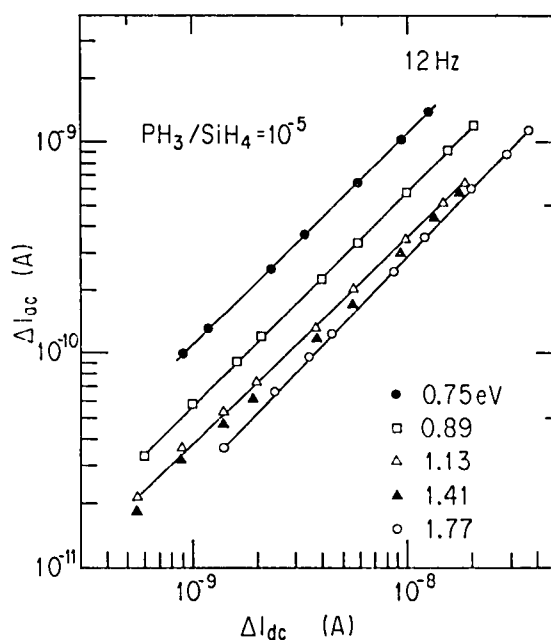


図 5.1(a) 磷添加水素化アモルファス・シリコン (磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-5}$ ) における, いくつかの励起光エネルギーに対して観測される定常光電流 ( $\Delta I_{dc}$ ) と変調光電流 ( $\Delta I_{ac}$ ) の関係。変調周波数は 12 Hz。

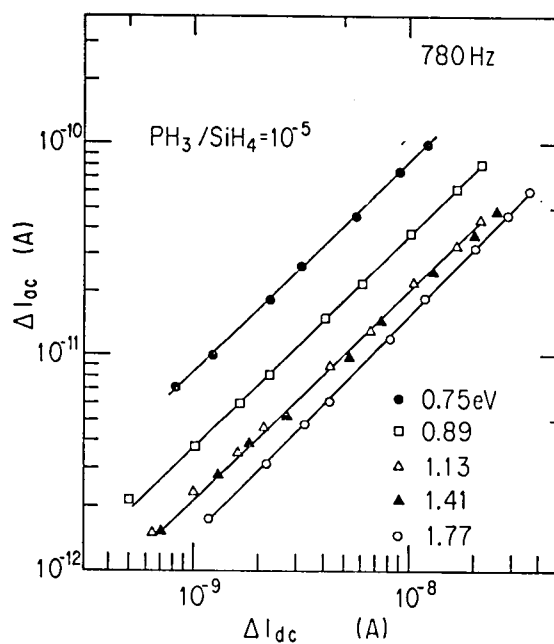


図 5.1(b) (a)と同様, 定常光電流 ( $\Delta I_{dc}$ ) と変調光電流 ( $\Delta I_{ac}$ ) の関係。変調周波数は 780 Hz。

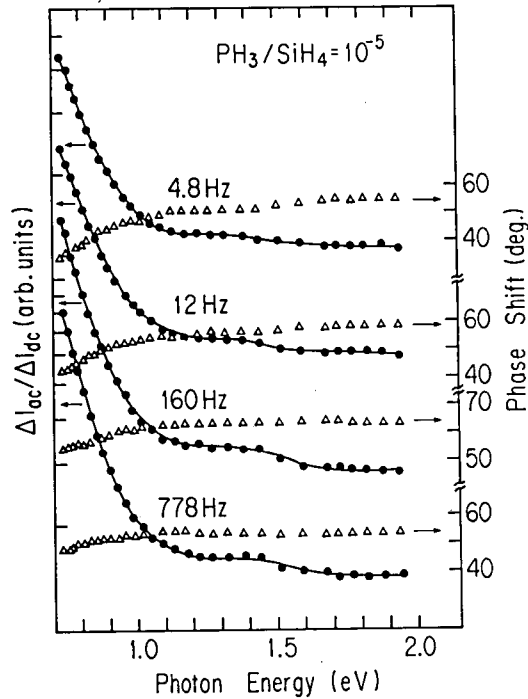


図 5.2 燐添加水素化アモルファス・シリコン (燐添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-5}$ ) の室温における  $\Delta I_{ac}/\Delta I_{dc}$  と位相差の励起エネルギー依存性。  
禁制帯内の電子占有状態を同一に保つため  $\Delta I_{dc}$  は励起エネルギー変化によらず一定値 ( $1 \times 10^{-8} \text{A}$ ) を保つようにした。なお、この試料の暗電流値は、室温で  $4.8 \times 10^{-7} \text{A}$  である。

式 (5.13) より電子の寿命  $\tau_R$  のエネルギー依存性を表すと考えられる。

燐添加量の異なる試料について、上述の方法に従って求めた  $\tau_R$  の励起エネルギー依存性を図 5.3 に示す。各試料における測定時の変調周波数は、位相差のエネルギー依存性が見られなくなる値に選んだ。

$\tau_R$  の励起エネルギー依存性に見られる特徴は、次の2点である。

- (a) 励起エネルギーが約  $1.1 \text{eV}$  以下においては、 $\tau_R$  は励起エネルギーの低下に伴って短くなる。
- (b) 一方、約  $1.1 \text{eV}$  よりも高エネルギー領域では、 $\tau_R$  の励起エネルギー依存性はほとんど見られない。

以上の実験結果を基に、正孔捕獲準位のエネルギー位置などについて、次に議論する。

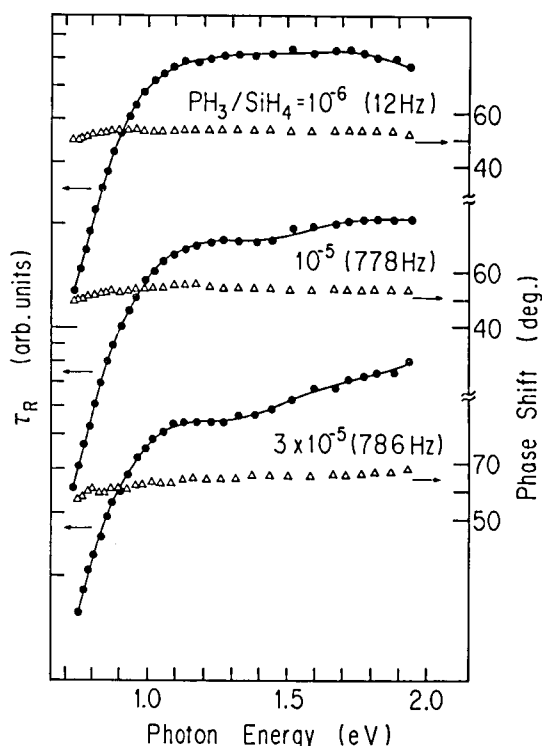


図 5.3 異なる磷添加量を持つ水素化アモルファス・シリコンの、室温での  $\tau_R$  と位相差の励起エネルギー依存性。各試料での  $\tau_R$  の測定時の変調周波数は、位相差のエネルギー依存性が見られなくなるように選んだ。

### 5.2.2 正孔捕獲準位のエネルギー位置

電子の寿命の励起エネルギー依存性の測定に用いた3つの試料、すなわち磷添加量が  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  および  $3 \times 10^{-5}$  の試料での暗導電率の活性化エネルギーは、それぞれ 0.62, 0.48 および 0.32 eV である。また、Tauc プロットより求めたこれらの試料の光学的禁制帯幅は、ほぼ 1.72 eV である<sup>2)</sup>。したがって、1.1 eV よりも小さいエネルギーを持つ励起光による電子の光学遷移は、局在準位から伝導帯に対して起きる。励起光のエネルギーを増加してゆき、光学遷移の始準位がより深いエネルギーの局在準位へと移るにつれ、電子励起に伴って生ずる過剰捕獲正孔の分布もより深いエネルギー側へ広がってゆく。このことを考慮すると、図5.3の低エネルギー領域で、 $\tau_R$  が励起エネルギーの増加とともに長くなることは、深いエネルギーの局在準位ほど、電子に対する捕獲割合が小さくなっていることを示唆している。

一方、励起エネルギーが 1.1 eV より高くなると、 $\tau_R$  はほぼ一定となることから、1.1 eV より高い励起エネルギーに対しては、過剰捕獲正孔分布は励起エネルギーによらなくなっている。

禁制帯幅以下のエネルギーを持つ励起光の照射下においては、局在準位から伝導帯へ電子が光学

的遷移により励起される結果として、過剰捕獲正孔分布がもたらされている。このような状況下での過剰捕獲正孔分布が、 $1.1\text{eV}$  以上のエネルギーからは禁制帯幅程度のエネルギーまでの間の、どのエネルギーを持つ励起光に対しても同一であることから、伝導帯端から約 $1.1\text{eV}$  付近に正孔捕獲準位が存在し、それと価電子帯との間には注目すべき正孔捕獲準位は存在していないと言える。伝導帯端から $1.1\text{eV}$  付近の準位を $X$ 準位とする。 $1.1\text{eV}$  よりも小さいエネルギーを持つ励起光に対しては、 $X$ 準位からの光学遷移は起こり得ないため、 $X$ 準位は再結合過程において活性とはならない。特徴(a)で述べたように、 $\tau_R$  は励起エネルギーの低下とともに短くなってゆくことから、 $X$ 準位に比べて電子捕獲割合の大きい準位が伝導帯に近いエネルギー位置に存在すると予想される。その位置は図 5.3 での測定範囲から判断して、伝導帯から  $0.7\text{eV}$  以内のエネルギー位置であろうと考えられる。この正孔捕獲準位を $Y$ 準位とする。

つぎに、 $X$ 準位のエネルギー位置について、別の実験による確認を行った。図 5.4 は実験の概念を模式的に示したものである。禁制帯幅より大きいエネルギーを持つバイアス (bias) 光照射の有無により、参照光による光電流値がどう変化するかを、参照光のエネルギーを変化させながら測定する。図 5.4 (a)は、バイアス光の無い場合であり、禁制帯幅以下のエネルギーを持つ参照光照射に

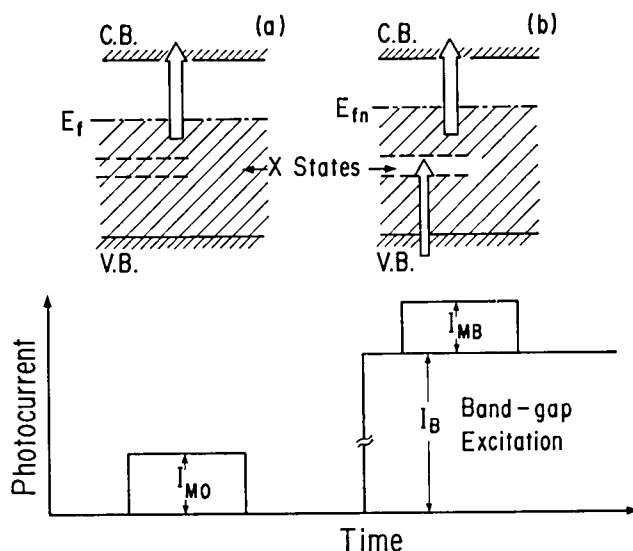


図 5.4 二光束を用いた光電流実験の概念図

- (a) バイアス光のない場合：禁制帯幅以下のエネルギーを持つ参照光照射に対して、隣添加水素化アモルファス・シリコンでは、局在準位から伝導帯への電子励起過程のみ可能。この時の光電流を  $I_{M0}$  とする。
- (b) 禁制帯幅以上のエネルギーを持つバイアス光を同時照射する場合：電子占有状態はバイアス光照射で決定され、 $X$ 準位の一部は空となる。このため、参照光照射による電子励起過程としては、(a)で述べたもののほか、価電子帯から $X$ 準位への励起過程が新たに可能となる。この時のバイアス光に対する光電流を  $I_B$ 、参照光に対する光電流を  $I_{MB} (\ll I_B)$  とする。

より、電子は局在準位から伝導帯へ励起され、光キャリアが生成される。この状況における定常光電流を  $I_{M0}$  とする。図 5.4 (b) は、参照光の他にバイアス光を重ねた場合であり、 $X$  準位の電子占有状態は主にバイアス光によって決定される。バイアス光照射下での  $X$  準位の電子占有率は、熱平衡状態よりも低下する。この状況で参照光を照射すると、 $X$  準位の捕獲正孔が光学的に価電子帯へ励起される過程が新たに可能となる。しかし、燐添加水素化アモルファス・シリコンでは、正孔に対する移動度と寿命との積 ( $\mu\tau$  積) が、電子の  $\mu\tau$  積に比べて十分小さいため<sup>33,4)</sup>、価電子帯へ励起された正孔の光電流への寄与は無視し得る。よって、バイアス光照射下での定常光電流 ( $I_{MB}$ ) は、バイアス光が無い場合の定常光電流  $I_{M0}$  よりも小さくなることが期待される。

参照光のエネルギーを変化させて測定した  $I_{MB}/I_{M0}$  の励起エネルギー依存性を 図 5.5 に示す。測定試料の燐添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-6}$  である。測定においては、バイアス光に応じた定常光電流が、試料の暗電流の値以下 ( $I_{\text{dark}}=1.2\times 10^{-8}\text{A}>I_B=5.6\times 10^{-9}\text{A}$ ) となるようにバイアス光強度を調節した。また、バイアス光を重ねしない時の参照光に応じた定常光電流  $I_{M0}$  が、励起エネルギーによらない一定値 ( $8\times 10^{-10}\text{A}$ ) となるよう、参照光のエネルギーを変えるごとに光量の調節を行った。

図 5.5 に示す測定結果において、 $I_{MB}$  は予想されるように  $I_{M0}$  以下であり、 $I_{MB}/I_{M0}$  のエネルギー依存性が 0.6 と 0.9 eV の間のエネルギー領域で観測される。また、0.9 から 1.4 eV の励起エネルギー領域では、 $I_{MB}/I_{M0}$  はほぼ一定で、約 0.84 の値をとり、さらに励起光のエネルギーが禁制帯幅に近くなると  $I_{MB}/I_{M0}$  の値は幾分低下し、約 0.74 の値となる。

光電流  $I_{M0}$  の励起光強度依存性、 $I_{M0}\propto\Phi^r$  におけるべき指数  $r$  が 1 より小さい場合には、この光電流の励起光強度依存性自身が原因となって、 $I_{MB}/I_{M0}$  が 1 より小さくなる可能性も考えられる。このため、定常光電流の励起光強度依存性の検討を行った。参照光の何点かの励起エネルギーにお

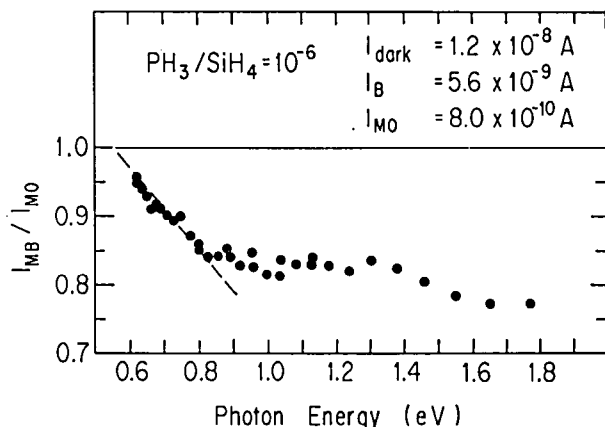


図 5.5 燐添加水素化アモルファス・シリコン (燐添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-6}$ ) において、バイアス光の有無に対応して観測される、参照光による光電流  $I_{MB}$  および  $I_{M0}$  の比、参照光励起エネルギー依存性。測定において、 $I_{M0}$  は励起エネルギーによらず一定値 ( $8\times 10^{-10}\text{A}$ ) を保つようにした。

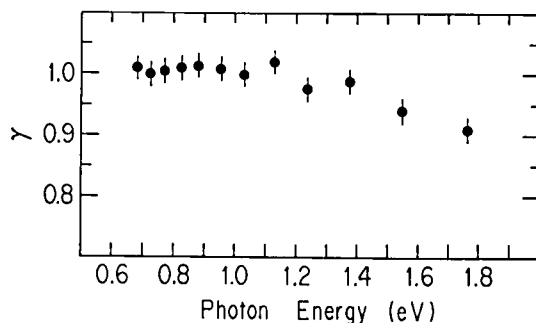


図 5.6 磷添加水素化アモルファス・シリコン（磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-6}$ ）における  $\gamma$  の励起エネルギー依存性。  
ここで、 $\gamma$  は定常光電流の励起光強度依存性におけるべき指数。

いて、 $I_{M0}$  の励起光強度依存性を測定し、その結果から得たべき指数  $\gamma$  のエネルギー依存性をまとめたものが図 5.6 である。 $\gamma$  の値は、1.4eV より低エネルギー領域ではほぼ 1 であり、1.4eV よりも高エネルギー側で  $\gamma$  は 1 よりも小さくなっていき、禁制帯幅近くのエネルギーではほぼ 0.9 となる。したがって、図 5.5 での禁制帯幅程度のエネルギー付近で  $I_{MB}/I_{M0}$  の値が 1 より小さくなるのは、1 よりも小さいべき指数  $\gamma$  で特徴づけられる光電流の励起光強度依存性が原因であるとも考えられる。しかし、低エネルギー領域では  $\gamma$  がほぼ 1 であることから、図 5.5 の低エネルギー領域で見られる 1 より小さい  $I_{MB}/I_{M0}$  は、本実験についてはじめに期待したとおり、純粋にバイアス光照射の効果であると考えることができる。

図 5.5 における低エネルギー領域での  $I_{MB}/I_{M0}$  の測定値を低エネルギー側へ外挿し、 $I_{MB}/I_{M0}=1$  となる点を求めるとはほぼ 0.6eV である。この値は図 5.4 (b) の状況から考えて、価電子帯からの X 準位のエネルギー位置に相当すると考えることができる。この結果は、電子の寿命の励起エネルギー依存性から結論された、伝導帯端からの X 準位のエネルギー深さが 1.1eV であること、および光学的禁制帯幅が 1.72eV であることと数値的にもよく一致している。

以上、電子の寿命  $\tau_R$  の励起エネルギー依存性についての考察から、二種類の正孔捕獲準位、X および Y 準位の存在を確認することができた。X 準位の電子捕獲割合は Y 準位に比べて小さいと考えられ、X 準位のエネルギー位置は伝導帯端より約 1.1eV 付近である。また、Y 準位のエネルギー位置は確定することはできなかったが、伝導帯端より 0.7eV 以内の浅いエネルギーに位置しているものと考えられる。なお、X 準位のエネルギー位置については、二光束を用いた別の光電流測定によっても確認することができた。

### 5.3 正孔捕獲準位の輸送パラメータ<sup>5)</sup>

前節では定常状態でのキャリア寿命を扱ったが、定常状態では過剰キャリアの生成過程、局在準



位への捕獲過程および再結合過程など全ての素過程間での平衡により、禁制帯中の電子占有状態が決定される。一方、パルス光照射後の過渡状態においては、生成された過剰正孔はまず正孔捕獲準位に捕えられるが、その際、捕獲正孔がどのような分布となるかによって、その後の過剰電子との再結合による過渡光電流の時間依存性が決定される。言い換えれば、過渡光電流波形の励起エネルギーによる差異は、過剰捕獲正孔の分布の違いを反映する。このことから、本節では、過渡光電流の励起エネルギー依存性、および前節で得た定常状態でのキャリア寿命のエネルギー依存性を基に、2つの正孔捕獲準位、 $X$ および $Y$ 準位を特徴づける正孔捕獲係数、および電子との再結合係数の大小関係について議論する。

### 5.3.1 過渡光電流の励起エネルギー依存性

広範囲の時間領域にわたる過渡光電流を、励起パルス光のエネルギーを変化させて観測するためには、十分短いパルス幅を持ち、かつエネルギーを広範囲に変化させ得る光源が必要となる。しかし、このようなパルス光源は容易には得られない。このため、過渡現象の解析において、時間領域と周波数領域での扱いは等価であることから、周波数領域の測定によって過渡光電流の評価を行う。周波数領域での過渡光電流の測定は、これまでにも述べてきた変調光電流の測定であり、光源としては定常光を単色光化したのち、光チョップにより変調したものをを用いればよく、励起光のエネルギーを広範囲に変化させることは容易である。

まず最初に、緩和時間分布を用いて、時間領域と周波数領域での過渡応答の関係を考察する。その結果に基づき、短時間領域での過渡光電流の励起エネルギー依存性を、変調光電流の測定から評価する。また、長時間領域での過渡光電流は、定常光源と光シャッターを用いて容易に実現し得る長いパルス幅の励起光を用い、実時間領域で観測する。

パルス光に対する過渡光電流の測定を、アモルファス半導体のように単一の時定数ではなく、多くの時定数成分を持つ系について行う場合には、注意が必要である<sup>6),7)</sup>。すなわち、信号対雑音比を上げるため、繰返しパルス光の照射がよく行われるが、その過程で過剰キャリアの一部は蓄積する場合もあり、禁制帯内での定常的な電子占有状態は影響を受ける。このため、過渡光電流は励起光強度、および繰返し周期に依存することになる。

このようなあいまいさを避けるため、単発のパルス光励起に対する過渡光電流を考える。パルス幅は十分狭く、強度も十分弱い理想的なパルス光による過渡電流は、次のように表すことができる。

$$i(t) = C \int_0^{\infty} p(\tau) \exp(-t/\tau) d\tau \quad (5.14)$$

ここで、 $C$ は定数であり、 $p(\tau)$ は $\delta$ 関数型のパルス光励起により誘起される過剰キャリアのうち、緩和時間が $\tau$ と $\tau+d\tau$ の間の値をとるものの割合を示す相対確率分布である。

定常光電流は、階段状の励起光を加えたのち、十分時間が経過したのちの状態と考えることがで

きる。また、階段状の励起光は、 $\delta$  関数型のパルス光を時間的に継続して加えたものと見なすことができるから、時刻  $t=0$  で階段状の励起光照射を開始したのち、 $t$  時間後の電流値は

$$\begin{aligned} I(t) &= \int_0^t i(t-u) du \\ &= C \int_0^\infty p(\tau) \tau [1 - \exp(-t/\tau)] d\tau \end{aligned} \quad (5.15)$$

と表すことができる。定常光電流は  $t \rightarrow \infty$  の極限の場合であることから、次式を得る。

$$I_{\text{steady}} = C \int_0^\infty p(\tau) \tau d\tau \quad (5.16)$$

式 (5.16) によると、定常状態では緩和時間が  $\tau$  と  $\tau + d\tau$  の間の値をとる過剰キャリア成分の相対確率分布は  $p(\tau)\tau$  となることを示しており、パルス光励起の場合に比べ緩和時間分布は長い緩和時間成分ほど強調されることになる。ここで、定常状態での緩和時間分布  $P_s(\tau)$  を次式により定義する。

$$P_s(\tau) \equiv p(\tau)\tau \quad (5.17)$$

周波数領域での過渡光電流として変調光電流を測定するが、その際、用いる変調光強度は、十分弱くすることができるので、熱平衡に近い状態で過渡応答を調べることができる。

変調光強度の時間変化を  $\phi(t) = 1 + \sin \omega t$  とすると、階段状励起光の場合と同様の考え方により、変調光電流は次式で表すことができる。

$$i_{ac}(t) = \int_{-\infty}^t i(t-u) \phi(u) du \quad (5.18)$$

$i_{ac}(t)$  の虚数部の絶対値は、式 (5.14) および (5.18) から得られ、次のように表される。

$$\begin{aligned} I_{im} &= C \int_0^\infty p(\tau) \tau \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} d\tau \\ &= C \int_0^\infty P_s(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} d\tau \\ &= C \int_0^\infty P_s(\tau) \tau \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} d(\ln \tau) \end{aligned} \quad (5.19)$$

被積分項に含まれる関数  $\omega \tau / [1 + (\omega \tau)^2]$  は、 $\ln \tau$  を変数として表した場合、 $\omega \tau = 1$  で極大値を持つ  $\delta$  関数で近似できることから、式 (5.19) は次式のように近似できる。

$$I_{im} \doteq C(\pi/2) [P_s(\tau)\tau]_{\tau=\omega^{-1}} \quad (5.20)$$

$P_s(\tau)$  は分布関数であることから  $P_s(\tau)d\tau = P_s(\tau)\tau d(\ln \tau)$  の関係が成り立つことを考慮すると、式 (5.20) から、 $I_{im}$  と  $\ln \tau$ 、すなわち  $I_{im}$  と  $\ln \omega^{-1}$  の関係は、定常状態での緩和時間分布  $P_s(\tau)$

を与えることになる。

時間領域、および周波数領域での測定から得られる緩和時間分布が、式 (5.17) で示すように互いに等価であることを、まず実験的に確認する。

図 5.7 (a) は、2.02V のエネルギーを持ち、パルス幅が 10nsec、励起光強度が  $4\mu\text{Jcm}^{-2}$  のパルス光照射により観測された過渡光電流である。なお、測定試料の磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-5}$  であり、光電流測定のための試料は前節で用いたものと同一である。パルス光励起の場合の緩和時間分布を求めるにあたっては、式 (5.14) を

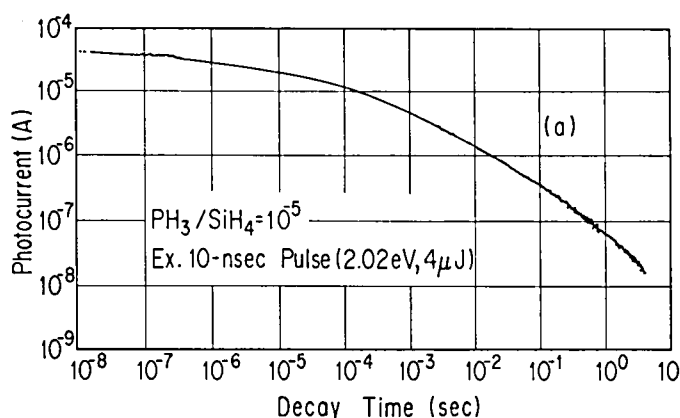


図 5.7(a) 磷添加水素化アモルファス・シリコン（磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-5}$ ）における、パルス光 (2.02eV, 10nsec) 照射後の、室温での過渡光電流。

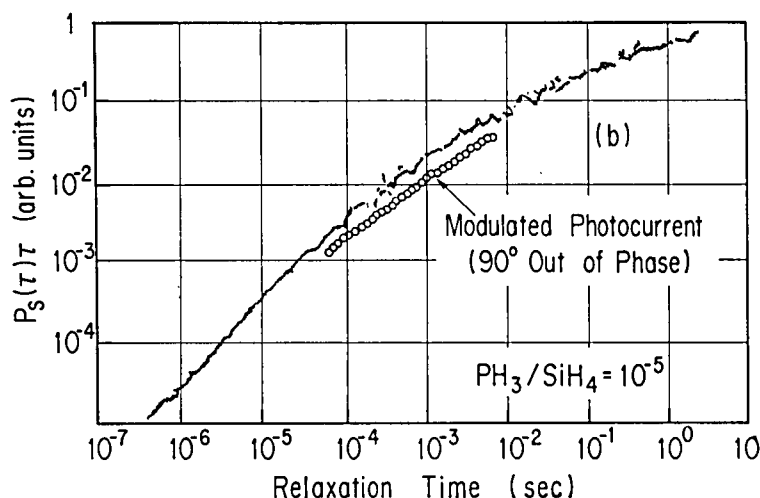


図 5.7(b) 磷添加水素化アモルファス・シリコン（磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-5}$ ）における、定常状態での緩和時間分布。  
点で示したものは、(a) の過渡光電流波形の解析から得られたもの、白丸は変調光電流での、90°位相遅れ成分から評価したもの。

$$i(t) \simeq C \int_0^{\infty} p(\tau) d\tau \quad (5.21)$$

と近似し、この両辺を時間  $t$  で微分して得られる関係式

$$\frac{di(t)}{dt} \simeq -Cp(\tau) \quad (5.22)$$

により、近似的に評価することができる。図 5.7(b)は、図 5.7(a)からこのようにして求めた  $p(\tau)$  に  $\tau$  を掛けたものを、式 (5.17) に従い  $P_s(\tau)$  として描いたものである。

一方、変調光電流の測定では 1.91eV のエネルギーを持ち、入射光子数が  $10^{10}$  光子数  $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$  の励起光を用い、20Hz から 2.3kHz の範囲で変調周波数を変化させた。励起光に対して、 $90^\circ$  の位相おくれを持つ変調光電流の虚数成分強度を、ロックイン増幅器を用いて測定し、 $\ln(2\pi f)^{-1}$  に対する関係として描いたものが、図 5.7(b)である。ここで  $f$  は変調周波数であり、式 (5.20) より  $(2\pi f)^{-1}$  は  $\tau$  に等価な量である。変調光電流の測定では、回転羽根式光チョップを使用しているため、測定周波数範囲が制限され、 $P_s(\tau)$  は  $7 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3} \text{sec}$  の緩和時間範囲でしか評価することができない。図 5.7(b)には、時間領域および周波数領域で評価した  $P_s(\tau)$  を比較して示してあるが、測定範囲内で両者の一致はよく、緩和時間分布を用いることによる過渡光電流の解析の妥当性を示している。

磷添加量が  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-5}$  の試料についての変調光電流の測定結果から、式 (5.17) および (5.20) を用いることにより、励起エネルギーによる  $p(\tau)$  の変化を調べた。図 5.8 には、代表的な数点の励起エネルギーにおける結果を示す。各スペクトルは比較のため、縦方向へ互いにずらしてある。励起エネルギーによる  $p(\tau)$  の変化をもっとはっきり示すために、図 5.8 において  $10^{-3}$  と  $10^{-2}$

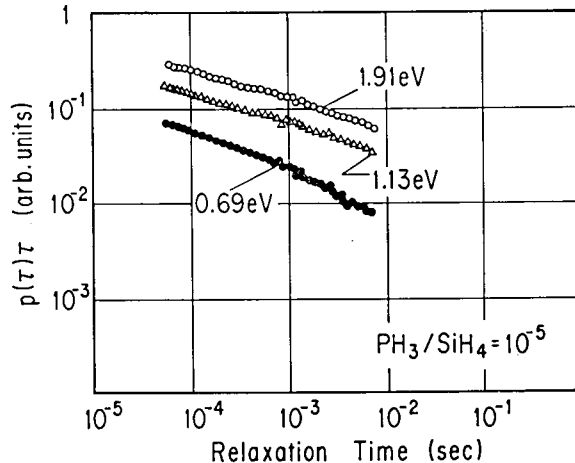


図 5.8 磷添加水素化アモルファス・シリコン (磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4 = 10^{-5}$ ) における、3つの代表的な励起エネルギーでの、パルス光照射時の緩和時間分布。比較のため、縦方向へ互いにずらしてある。

sec の緩和時間範囲でのスペクトルの平均的勾配を便宜的な比較量とし、その励起エネルギー依存性をまとめたものが図 5.9 である。この図から、 $p(\tau)$  は 1.1eV 付近の励起エネルギーを境に、高エネルギー側ではほとんど励起エネルギー依存性を示さないのに対し、低エネルギー側では励起エネルギー依存性が見られ、低エネルギーになるほど、 $p(\tau)$  の長い緩和時間成分が次第に抑制されていく傾向が認められる。

周波数領域での過渡光電流の評価は、測定装置の関係で  $7 \times 10^{-5} \sim 8 \times 10^{-3}$  sec の緩和時間領域に制限されてしまう。この時間領域は図 5.7(a) で明らかなように、再結合過程が活性になり始める時間領域である。

励起エネルギーの違いによる過渡光電流への影響は、再結合過程が十分支配的となる長時間領域で、より顕著に現れるであろうと予想される。このため、単色光化した定常光源と光シャッターと

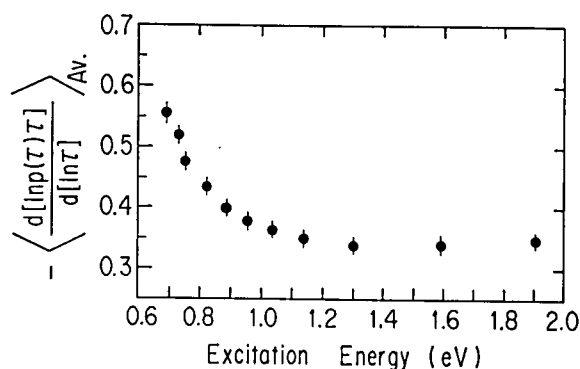


図 5.9 図 5.8 のスペクトルで、 $10^{-3} \sim 10^{-2}$  sec の緩和時間領域におけるスペクトルの平均勾配の励起エネルギー依存性。

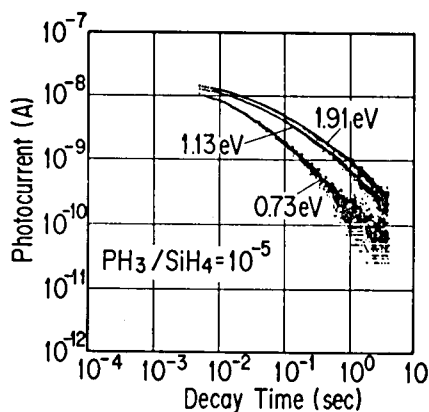


図 5.10 磷添加水素化アモルファス・シリコン（磷添加量は  $PH_3/SiH_4 = 10^{-5}$ ）における、比較的長いパルス幅（10 msec）の励起光に対する過渡光電流。代表的な 3 つの励起エネルギーでの結果を示す。測定にあたっては、励起エネルギー変化に対して、パルス光照射終了時の光電流値が一定となるようにした。

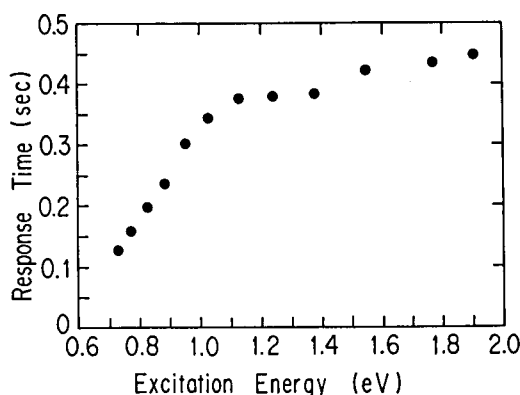


図 5.11 応答時間の励起エネルギー依存性。

応答時間は、図5.10での過渡光電流において、パルス光照射終了時の値から1/10にまで減衰するのに要する時間と定義した。

を組合せて得た、10msec のパルス幅の単発パルス光を用い、長時間領域での過渡光電流を実時間で測定した。測定にあたっては、異なるエネルギーを持つパルス光に対して、パルス光照射終了時の過剰電子数を同一にするため、パルス光照射終了時の光電流値がある一定値となるよう、各励起エネルギーごとに光量を調節した。図 5.10 に、代表的な励起エネルギーでの過渡光電流波形を示す。この場合についても、励起エネルギー依存性をよりはっきり示すため、パルス光照射終了時から光電流値が1/10に減衰するまでに要する時間を応答時間と定義し、その励起エネルギー依存性をまとめたものが図 5.11 である。図 5.9 の場合と同様、1.1eV の励起エネルギーを境として応答時間の励起エネルギー依存性は特徴的な変化を示す。

さらに、燐添加量が  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=3\times 10^{-5}$  の試料についても、周波数領域および時間領域において同様の測定を行ない、上述の  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-5}$  の燐添加量の試料の場合と全く同じ過渡光電流の励起エネルギー依存性が見られることを確認した。

### 5.3.2 正孔捕獲係数

パルス光照射後の過渡光電流は、再結合過程が活性となるまでの間に、過剰正孔が正孔捕獲準位内でどのような分布をするかにより、その過渡応答は決定される。正孔捕獲準位内での過剰正孔分布は、励起光による局在準位から伝導帯への光学的電子遷移の結果としてか、あるいは、価電子帯の過剰正孔の捕獲かのいずれかにより決定される。ここでは、5.3.1 項で示した過渡光電流の励起エネルギー依存性の結果を基に、正孔捕獲係数について考察する。

図5.8～図5.11の実験結果に見られるように、再結合過程が活性になっている $10^{-4}\text{sec}$ より長時間領域において、1.1eV 以上のエネルギーを持つ励起光に対する過渡光電流波形にはエネルギー依存性が見られない点に注目する。

まず、励起エネルギーが禁制帯幅以下の場合、燐添加水素化アモルファス・シリコンの各正孔捕獲準位における過剰正孔分布は、各正孔捕獲準位から伝導帯への光学電子遷移により決まる。よって、再結合過程が活性となる以前に、 $X$ および $Y$ 準位に捕獲されている過剰正孔密度は、それぞれ

$$\Delta p_x = t_x N_x \quad (5.23)$$

$$\Delta p_y = t_y N_y \quad (5.24)$$

と表すことができる。ここで、 $N_x$ および $N_y$ はそれぞれ $X$ および $Y$ 準位の状態密度、 $t_x$ および $t_y$ はそれぞれ $X$ および $Y$ 準位から伝導帯への電子の光学遷移係数を表す。式(5.23)および(5.24)から、励起エネルギーが禁制帯幅以下の時、 $\Delta p_x$ と $\Delta p_y$ の比は次式で与えられる。

$$\left[ \frac{\Delta p_x}{\Delta p_y} \right]_{\text{SUB}} = \frac{t_x N_x}{t_y N_y} \quad (5.25)$$

一方、励起エネルギーが禁制帯幅以上の場合、励起光により大部分の過剰正孔は、まず価電子帯に誘起され、その後、各正孔捕獲準位へ捕獲される。よって、パルス光照射により、最初、価電子帯に励起される過剰正孔密度を $\Delta p_v$ とすると、捕獲過程により各正孔捕獲準位に分配される過剰正孔密度は、それぞれ次式で表すことができる。

$$\Delta p_x = \frac{b_{xh} N_x}{b_{xh} N_x + b_{yh} N_y} \Delta p_v \quad (5.26)$$

$$\Delta p_y = \frac{b_{yh} N_y}{b_{xh} N_x + b_{yh} N_y} \Delta p_v \quad (5.27)$$

ここで、 $\Delta p_v$ は $N_x$ および $N_y$ に比べ十分小さいものとする。また、 $b_{xh}$ および $b_{yh}$ は、それぞれ $X$ および $Y$ 準位の正孔捕獲係数である。式(5.26)および(5.27)より、励起エネルギーが禁制帯幅以上の時、 $\Delta p_x$ と $\Delta p_y$ の比は次式で与えられる。

$$\left[ \frac{\Delta p_x}{\Delta p_y} \right]_{\text{BAND}} = \frac{b_{xh} N_x}{b_{yh} N_y} \quad (5.28)$$

1.1eVよりも高エネルギーの励起光に対して、同じ過渡光電流波形が観測されるという実験結果は、再結合過程が活性となる以前における、 $X$ および $Y$ 準位の過剰正孔分布が励起エネルギーによらずほぼ同じであることを意味する。したがって、式(5.25)および式(5.28)の $[\Delta p_x/\Delta p_y]_{\text{SUB}}$ と $[\Delta p_x/\Delta p_y]_{\text{BAND}}$ を等しいと置くことにより、次式が導かれる。

$$b_{xh}/b_{yh} = t_x/t_y \quad (5.29)$$

$X$ および $Y$ 準位の正孔捕獲係数の比は、各正孔捕獲準位から伝導帯への電子の光学遷移係数の比に等しいことになる。もし、通常よくアモルファス半導体において仮定されるように、光学遷移係数がエネルギー依存性を持たなければ<sup>8)</sup>、 $X$ および $Y$ 準位の正孔捕獲係数は互いに等しい。

### 5.3.3 電子との再結合係数

定常状態でのキャリア寿命は、励起光によるキャリア生成過程、局在準位への捕獲過程、熱的再放出過程および再結合過程など、全ての過程間の平衡が成り立つ状態での過剰捕獲正孔分布に依存する。過渡光電流の測定の場合と同様、定常状態においても $X$ および $Y$ 準位の、再結合過程における活性、不活性を、励起光のエネルギーの選択により制御することができる。

励起光のエネルギーが $1.1\text{eV}$ より十分小さい時は、 $Y$ 準位から伝導帯への光学的電子遷移のみが可能であるから、 $Y$ 準位のみが再結合過程において活性である。この時、定常状態でのキャリア寿命は次式で表すことができる。

$$\tau_L = 1/(b_{Ye}\Delta p_{Yo}) \quad (5.30)$$

ここで、 $\Delta p_{Yo}$ は定常状態において $Y$ 準位に存在する過剰捕獲正孔密度であり、 $b_{Ye}$ は $Y$ 準位に捕獲された正孔の、電子との再結合係数である。

一方、励起光のエネルギーが $1.1\text{eV}$ 以上の場合には、 $X$ および $Y$ 準位の両方が再結合過程において活性となる。この時、定常状態でのキャリア寿命は次式で与えられる。

$$\tau_H = 1/(b_{Xe}\Delta p_X + b_{Ye}\Delta p_Y) \quad (5.31)$$

ここで、 $\Delta p_X$ および $\Delta p_Y$ は、定常状態において、それぞれ $X$ および $Y$ 準位に存在する過剰捕獲正孔密度であり、 $b_{Xe}$ は $X$ 準位に捕獲された正孔の、電子との再結合係数である。

$\tau_H$ と $\tau_L$ の比を $\xi$ とすると、式(5.30)および(5.31)より $\xi$ についての表式を得る。

$$\xi \equiv \frac{\tau_H}{\tau_L} = \frac{b_{Ye}\Delta p_{Yo}}{b_{Xe}\Delta p_X + b_{Ye}\Delta p_Y} \quad (5.32)$$

5.2.1項でのキャリア寿命の励起エネルギー依存性の実験においては、過剰電子密度が励起エネルギーによらず一定となるように励起光強度を調節しながら測定を行っている。この時、必然的に過剰正孔密度も励起エネルギーによらず一定値に保たれることになり、次の関係式が成り立つ。

$$\Delta p_{Yo} = \Delta p_X + \Delta p_Y = \text{一定} \quad (5.33)$$

式(5.32)および(5.33)より、 $1.1\text{eV}$ 以上の高エネルギーを持つ定常光を照射する時、 $X$ および $Y$ 準位に存在する過剰正孔密度の比は、

$$\frac{\Delta p_X}{\Delta p_Y} = \frac{\xi - 1}{1 - \xi(b_{Xe}/b_{Ye})} \quad (5.34)$$

となる。 $\Delta p_X/\Delta p_Y$ は正の値でなければならず、また、5.2.1項での結果より $\xi > 1$ であることから、上式より次の関係式が導かれる。

$$b_{Ye}/b_{Xe} > \xi \quad (5.35)$$

図5.3のスペクトルでは、 $Y$ 準位のみが再結合過程において活性であることを示す、ある一定値



をとるキャリア寿命 ( $\tau_R$ ) の状態が、低エネルギー領域でもまだ観測されていない。しかし、図 5.3 の結果から判断すると、 $\xi$  の値は少なくとも 10 よりは大いものと推測される。このことから、Y 準位に捕獲された正孔の、電子との再結合係数は、X 準位のそれに比べ少なくとも一桁以上の違いがあるものと結論される。

## 5.4 正孔捕獲準位の電子との再結合係数分布<sup>9)</sup>

燐添加水素化アモルファス・シリコンにおける二種類の正孔捕獲準位、X および Y 準位のキャリア輸送過程を特徴づける輸送パラメータの大小関係を前節で議論した。しかし、これまでの観測結果から明らかなように、この系での過渡光電流は非常に分散的であり、各正孔捕獲準位の輸送パラメータは単一の定数で特徴づけられるものではなく、前章での議論はあくまでも平均値に相当する量に対してであることに注意する必要がある。

燐添加水素化アモルファス・シリコンにおける再結合は、過剰電子と過剰捕獲正孔との間で起るが、伝導帯の過剰電子はパルス光照射後、短時間のうちに浅い電子捕獲準位との間で擬熱平衡状態となる。このため、序言でも触れたように、観測される分散型の過渡光電流の原因は、捕獲正孔の、電子との再結合係数に分布があるためと考えられる。

本節では、過渡光電流の解析から、この再結合係数分布の評価を行う。まず、二分子再結合過程を考慮した速度方程式の解析を行い、過渡光電流の波形解析から再結合係数分布を評価するための方法を導く。この方法に従い、実際の観測波形を解析し、燐添加水素化アモルファス・シリコンの正孔捕獲準位の、電子との再結合係数分布を評価する。

### 5.4.1 二分子再結合過程を考慮した過渡光電流の解析

電子との再結合係数が、 $b$  と  $b+db$  の間の値をとる過剰捕獲正孔の、時刻  $t$  における分布密度を  $\Delta p_i(b, t)$  とする。 $\Delta p_i(b, t)$  に対する速度方程式は次式で表すことができる。

$$\frac{d\Delta p_i(b, t)}{dt} = -b\Delta n_c(t)\Delta p_i(b, t) \quad (5.36)$$

再結合は、伝導帯の過剰電子と正孔捕獲準位の過剰正孔との間で起るものと仮定しており、 $\Delta n_c(t)$  は伝導帯の過剰電子密度である。また、電荷中性条件により次式が成り立つ。

$$\Delta n_c(t) + \Delta n_{it}(t) = \int_0^\infty \Delta p_i(b, t) db \quad (5.37)$$

ここで、 $\Delta n_{it}(t)$  は浅い電子捕獲準位に捕獲されている過剰電子密度である。今、伝導帯と浅い電子捕獲準位との間で、過剰電子は擬熱平衡状態にあると考えているから、式 (5.37) を次のように書き直すことができる。

$$\theta \Delta n_c(t) = \int_0^\infty \Delta p_i(b, t) db \quad (5.38)$$

ここで,  $\theta$  は

$$\theta = 1 + (N_{st}/N_c) \exp(E_{st}/k_B T) \quad (5.39)$$

で定義される。上式中,  $E_{st}$  と  $N_{st}$  は浅い電子捕獲準位のエネルギー深さと状態密度であり,  $N_c$  は伝導帯端の状態密度である。

ところで, 式 (5.36) は解析的に解くことができ,  $\Delta p_i(b, t)$  に対する表式を得ることができる。

$$\Delta p_i(b, t) = P_{io}(b) \exp[-p \int_0^t \Delta n_c(t') dt'] \quad (5.40)$$

$P_{io}(b)$  は  $\Delta p_i(b, t)$  の初期値であり, 本節で評価しようとする量である。式 (5.40) と (5.38) から, 次式が得られる。

$$\theta \Delta n_c(t) = \int_0^\infty P_{io}(b) \exp[-b \int_0^t \Delta n_c(t') dt'] db \quad (5.41)$$

$\Delta n_c(t)$  は, 実際の測定での観測量である電流密度  $j(t)$  と次式で関係づけられている。

$$j(t) = C \Delta n_c(t) \quad (5.42)$$

ここで,  $C$  は定数であり,

$$C = S \mu_0 e V_{appi} / w \quad (5.43)$$

である。 $S$  は電流方向と直角方向の試料断面積,  $\mu_0$  は自由電子の移動度,  $e$  は電子の電荷,  $V_{appi}$  は印加電圧, および  $w$  は電極間距離である。式 (5.41) 中の  $\Delta n_c(t)$  を式 (5.42) により  $j(t)$  で置き換えることにより, 次式が得られる。

$$C^{-1} \theta j(t) = \int_0^\infty P_{io}(b) \exp[-b \int_0^t C^{-1} j(t') dt'] db \quad (5.44)$$

さらに, 式 (5.44) に含まれている指数関数に近似を施すことにより, 次のように簡単化できる。

$$C^{-1} \theta j(t) \doteq \int_0^{b^*} P_{io}(b) db \quad (5.45)$$

ここで,  $b^*$  は式 (5.44) 中の指数関数の指数が  $-1$  の値をとる時の  $b$  の値であり, 次式で定義される。

$$b^* \int_0^t C^{-1} j(t') dt' = 1 \quad (5.46)$$

式 (5.45) の両辺を  $t$  で微分し, 整理することにより  $P_{io}(b)$  に対する表式が導かれる。

$$P_{io}(b^*) = -C^{-2} \theta [1/j(t)] \frac{dj(t)}{dt} \left[ \int_0^t j(t') dt' \right]^2 \quad (5.47)$$

過渡光電流波形を、式 (5.46) および (5.47) を用いて解析することにより、再結合過程が支配的となる前の過剰捕獲正孔の分布状態を、電子との再結合係数の分布として評価することができる。

#### 5.4.2 電子との再結合係数分布

磷添加量が  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-4}$  の試料について、励起パルス光強度を変化させて室温で測定した過渡光電流を図 5.12 に示す。これらの過渡応答波形を、式 (5.46) および (5.47) に従って解析することにより得られた再結合係数分布  $P_0(b)$  のスペクトルを図 5.13 に示す。計算にあたっては、自由電子の移動度  $\mu_0$  の値として  $10\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$  を用いた。図 5.13 では、比較のため、 $P_0(b)$  スペクトルの最大値を一致させて描いてある。電子との再結合係数は、電子捕獲断面積  $\sigma_e$  と  $b=v_{th}\sigma_e$  ( $v_{th}$  は電子の熱速度) の関係にある。図 5.13 の上側の横軸は、室温での  $v_{th}$  の値として  $10^7\text{cm sec}^{-1}$  を用い、電子捕獲断面積に直したものである。

磷添加量が  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-4}$  の試料では、定常光電流の励起光強度依存性におけるべき指数は 0.5 であり、再結合過程は前項の解析において前提とした二分子再結合型であると考えてよい。しかし、図 5.13 で見られるように、異なる励起光強度に対して得られたスペクトルは互いに完全には一致しておらず、差異を生じている。

5.4.1 項での過渡光電流の解析過程においては、序言で示した理由から、パルス光励起直後の過剰正孔の価電子帯端裾準位への捕獲と、それに引き続く再結合中心を介する再結合過程の可能性を全く無視した。図 5.13 に見られるスペクトルの不一致は、この取扱いが不十分であることを示している。パルス光励起された過剰正孔の全てが正孔捕獲準位に捕えられ、直接、過剰電子と再結合する過程をとるのではなく、一部は裾準位に捕えられ、裾準位内での多重捕獲緩和過程を経たのち、

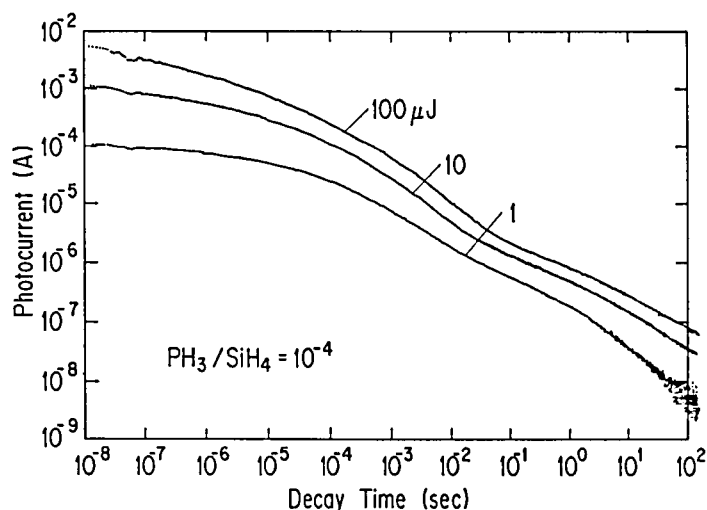


図 5.12 磷添加水素化アモルファス・シリコン (磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-4}$ ) における室温での、3つの異なるパルス光強度に対する過渡光電流。

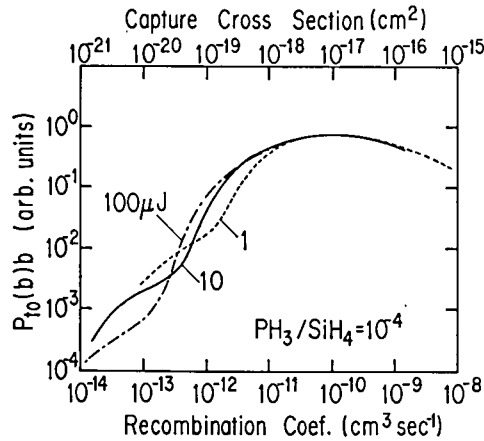


図 5.13 図 5.12 の異なるパルス光強度での過渡光電流を解析して得られた、過剰捕獲正孔の、電子との再結合係数分布。各スペクトルは最大値で規格化してある。また、上側の横軸は、 $b = v_{th}\sigma_e$  の関係により、再結合係数を電子捕獲断面積に変換したものを目盛としている。 $(v_{th}$  は室温で  $10^7 \text{ cm sec}^{-1}$ )

ある再結合中心を介して過剰電子と再結合する過程の存在も、厳密には考慮する必要があると考えられる。しかし、このような二種類の再結合過程を考えに入れた解析は、非常に煩雑になる。このため、ここでは、図 5.13 に見られるスペクトルの差異を、 $P_0(b)$  スペクトルを評価する際の精度を表していると見なして、5.4.1 項で導いた解析法を用いて近似的に、過剰捕獲正孔の、電子との再結合係数分布を評価する。

図 5.14 は、図 5.13 での  $10 \mu\text{J/pulse}$  のパルス光強度の場合のスペクトルを描いたものである。この  $P_0(b)$  スペクトルにおいて、主な分布は再結合係数が  $10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  のあたりに位置し、付加的な吸収が  $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  のあたりに見られる。すなわち、過剰捕獲正孔は、二種類の再結合係数成分に大別される。このことは、 $P_0(b)$  の評価手順から考えて、図 5.12 の過渡光電流波形において、 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ sec}$  付近と、 $1 \sim 10 \text{ sec}$  付近の二個所に構造が見られることに対応しており、前節までで議論してきた二種類の正孔捕獲準位の存在を反映したものである。

前節で得た、Y 準位の再結合係数は X 準位に比べ少なくとも一桁以上大きいとの結果から考えて、図 5.14 のスペクトルの主成分は Y 準位に捕獲された過剰正孔に、また、付加的成分は X 準位に捕獲された過剰正孔に、それぞれ対応させることができる。また、各準位に捕獲された過剰正孔数の違いを、 $P_0(b)$  スペクトルでの各成分の極大値の違いとして大雑把に見積ることができる。図 5.14 からは、Y 準位の方が X 準位に比べ 2 桁から 3 桁多い過剰正孔を捕獲していると考えられる。

燐添加量の異なるいくつかの試料での過渡光電流を、図 5.15 に示す。励起パルス光の強度は、 $10 \mu\text{J/pulse}$  である。これらの過渡光電流波形から、式 (5.46) および (5.47) を用いて解析して得られた電子との再結合係数分布を、図 5.16 に示す。各試料についてのスペクトルは、比較のた

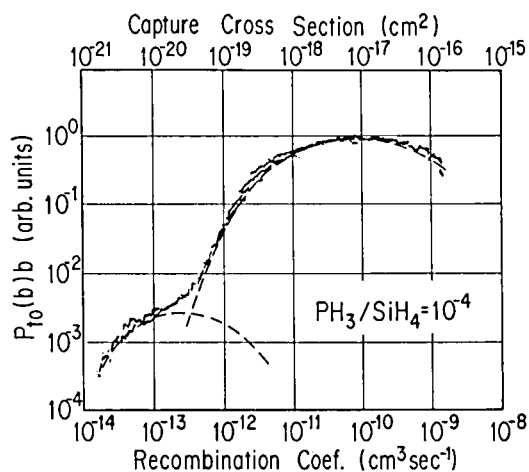


図 5.14 磷添加水素化アモルファス・シリコン（磷添加量は  $\text{PH}_3/\text{SiH}_4=10^{-4}$ ）における、室温でのパルス光（2.02eV, 10nsec,  $10\mu\text{J}$ ）照射による過剰捕獲正孔の、電子との再結合係数分布。  
波線は、スペクトルが二成分に分離できることを示す。

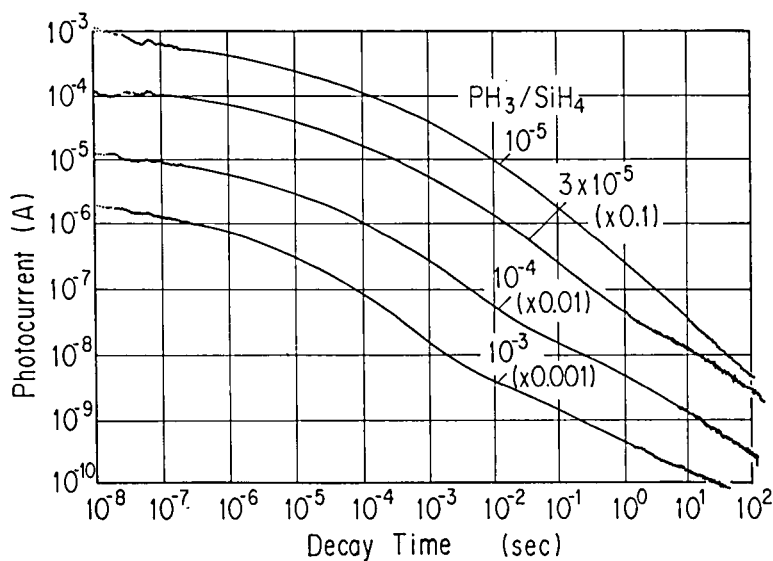


図 5.15 磷添加量の異なる、いくつかの水素化アモルファス・シリコンにおける、室温での、パルス光（2.02eV, 10nsec,  $10\mu\text{J}$ ）照射後の過渡光電流。

め縦方向へ互いにずらしてある。磷添加量の増加とともに、スペクトルは全体的に再結合係数の大きい方へ移動し、かつ、 $10^{-13}\text{cm}^3\text{sec}^{-1}$  付近の付加的成分が大きくなる傾向にある。

図5.13で示した  $P_0(b)$  スペクトルの評価精度を考慮し、 $X$ および $Y$ 準位の捕獲正孔の、電子との再結合係数は、それぞれ、 $10^{-14}\sim 10^{-12}\text{cm}^3\text{sec}^{-1}$ 、および  $10^{-11}\sim 10^{-9}\text{cm}^3\text{sec}^{-1}$  の範囲に分布した

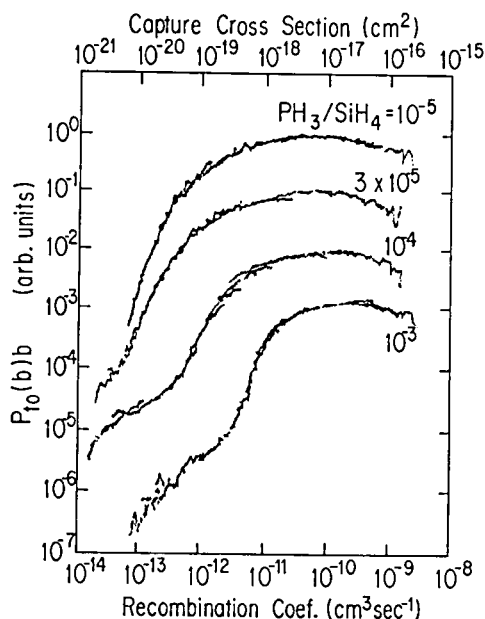


図 5.16 図 5.15 の過渡光電流波形の解析から得られた、パルス光照射による過剰捕獲正孔の、電子との再結合係数分布。各燐添加量でのスペクトルは、比較のため、互いに縦方向へずらしてある。

値をとるものと結論される。

## 5.5 考 察

多くの実験結果<sup>3), 10~12)</sup>から、水素化アモルファス・シリコンのキャリア輸送過程における 3 配位シリコンの未結合手 (dangling bond ダングリング・ボンド) に基づく局在準位の役割の重要性が指摘されている。ダングリング・ボンド準位は、その荷電状態により三種類の状態をとる可能性がある。すなわち、電子を一個捕獲した状態が中性 ( $D^0$  状態) であり、二個電子を捕獲し負に荷電した  $D^-$  状態、電子を失い正に荷電した  $D^+$  状態の存在が考えられている。ある系で、ダングリング・ボンド準位がどの状態にあるかは、ダングリング・ボンド準位と系のフェルミ準位との相対エネルギー位置によって決まる。燐添加水素化アモルファス・シリコンでは、フェルミ準位が伝導帯近くに位置するため、ダングリング・ボンド準位の荷電状態は  $D^-$  状態にあると考えられている。多くの実験結果<sup>3), 10~12)</sup>が示すように、再結合過程においてダングリング・ボンド準位が支配的な役割を担っている場合、 $D^-$  状態にあるダングリング・ボンド準位が燐添加水素化アモルファス・シリコンでの正孔捕獲準位に相当することになる<sup>13)</sup>。

しかし、このような通常のダングリング・ボンド準位に対する考え方の立場においては、燐添加

水素化アモルファス・シリコンで存在するダングリング・ボンド状態は一種類のみである。これでは、本章においてキャリア寿命の励起エネルギー依存性についての議論から結論した、二種類の正孔捕獲準位の存在と対応させることはできない。

燐添加水素化アモルファス・シリコンにおける二種類のダングリング・ボンド準位の存在は、Tanaka ら<sup>14)</sup>、および Okushi<sup>15)</sup>により主張されている。彼らは、等温容量過渡分光法 (ICTS 法) により、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの  $D^-$  状態のダングリング・ボンド準位が、伝導帯端より  $0.5 \sim 0.6 \text{ eV}$  に位置することを報告している。Okushi ら<sup>16)</sup>は、さらに光 ICTS 法を用いて伝導帯端から  $1.1 \text{ eV}$  のエネルギー深さに別のダングリング・ボンド準位 ( $*D^-$ 状態) が存在することを報告している。彼らによると、ダングリング・ボンド準位に隣接して四配位の燐原子 ( $P_4^+$ ) が存在すると、 $P_4^+$  との相互作用による格子緩和のために、本来の  $D^-$  状態にあるダングリング・ボンド準位のエネルギー位置より低くなり得るため、二種類のダングリング・ボンド準位が存在する可能性のあることを指摘した。Hirabayashi ら<sup>17)</sup>は、光誘起吸収スペクトルに見られる  $0.6 \text{ eV}$  付近からのスペクトルの立上りを解析し、Okushi ら<sup>16)</sup>と同様、 $P_4^+$  に隣接したダングリング・ボンド準位から価電子帯への、捕獲正孔の光学的励起に対応するものと結論している。

ダングリング・ボンド準位を特徴づける輸送パラメータに関し、光誘起電子スピン共鳴および過渡光電流についての考察から、Street ら<sup>12)</sup>は、燐添加水素化アモルファス・シリコンにおける  $D^-$  状態に捕獲された正孔の電子捕獲断面積を  $10^{-19} \text{ cm}^2$  と見積っている。Okushi ら<sup>18), 19)</sup>による ICTS 法からの評価では、 $*D^-$  状態に捕獲された正孔の電子捕獲断面積の値として  $10^{-19} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$  が得られており、 $D^-$  状態においては  $*D^-$  状態より幾分大きな値をとるものと推論している。

燐添加水素化アモルファス・シリコンでのダングリング・ボンド準位に関して、そのエネルギー位置、あるいは  $D^-$  および  $*D^-$  の二種類の状態が存在することについては、現在まだ異論<sup>20-22)</sup>のある段階である。しかし、以上述べたように、これまでに報告されている  $D^-$  および  $*D^-$  状態のエネルギー位置、さらに電子捕獲断面積の大小関係から判断して、本章で議論した二種類の正孔捕獲準位、 $X$  および  $Y$  準位は、 $*D^-$  および  $D^-$  状態とに、それぞれよく対応している。したがって、本章で得られた結果は、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの二種類のダングリング・ボンド準位の存在を支持していると言える。

最後に、光学吸収係数スペクトルと光電流スペクトルとの関係について考察する。水素化アモルファス・シリコンは薄膜として作製されるため、低エネルギー領域での低光学吸収係数の測定を、通常よく行われている透過率および反射率の測定から行うのは容易ではない。このため、光電流スペクトルを光学吸収係数スペクトルに等価なものとする取扱いがしばしばなされている。光電流値は、一般的に、光キャリア生成効率  $\eta$ 、キャリアの移動度  $\mu$  およびキャリア寿命  $\tau$  の積である  $\eta\mu\tau$  に比例する。ところで、5.2 節で示したように、キャリア寿命は励起エネルギーに依存するため、光電流スペクトルの解釈には注意が必要である。ただし、次に述べるような注意を払えば、光電流

スペクトルを光学吸収係数スペクトルに等価であると見なすことができる。

式 (5.9) および (5.12) によると、変調光電流の位相差が励起エネルギー依存性を示さない場合、変調光電流に対する表式 (5.12) においてエネルギー依存性を示すのは、試料中の吸収光子数  $\Phi_{ab}$  のみである。 $\Phi_{ab}$  と光学吸収係数  $\alpha_{ab}$  との関係は、次式で与えられる。

$$\Phi_{ab} = \Phi(1-R)[1 - \exp(-\alpha_{ab}d)]/d \quad (5.48)$$

ここで、 $\Phi$  は入射光子数、 $R$  は試料表面での反射率、 $d$  は試料の厚みであり、光キャリア生成効率は 1 であると見なしている<sup>1)</sup>。したがって、位相差の励起エネルギー依存性が見られなくなる測定条件のもとでは、式 (5.12) と (5.48) とから、変調光電流のエネルギー依存性は、 $\Phi_{ab}$  を介して光学吸収係数  $\alpha_{ab}$  のエネルギー依存性と関係することになり、 $\alpha_{ab}$  を評価することができる。特に  $\alpha_{ab}d \ll 1$  である低エネルギー領域では、光電流スペクトルは、直接、光学吸収係数スペクトルを反映することになる。

実際、このような考えに基づいた測定は、Vanecek ら<sup>23), 24)</sup> によって報告されている。彼らの光電流スペクトルは、CPM 法 (constant photocurrent method) により測定されたものである。彼らは、0.8eV から 1.8eV のエネルギー範囲で変調光電流の位相差にエネルギー依存性が見られないことが確認された測定条件下で、CPM 法により得られた光電流スペクトルを光学吸収係数スペクトルと見なしている。

## 5.6 結 言

本章では、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの定常状態でのキャリア寿命、および過渡光電流波形の励起エネルギー依存性を測定した。実験結果の解析から、燐添加水素化アモルファス・シリコン中の正孔捕獲準位について、その種類とエネルギー位置、さらに輸送パラメータについての考察を行った。得られた結果は、次のように要約することができる。

- (1) 定常状態でのキャリア寿命の励起エネルギー依存性を、定常光電流と変調光電流との比の励起エネルギー依存性から評価することができる、簡単な方法を提案した。
- (2) この方法により評価した燐添加水素化アモルファス・シリコンでの、定常状態のキャリア寿命の励起エネルギー依存性に見られる特徴は、約 1.1eV 以下の低い励起エネルギー領域でのキャリア寿命は、エネルギーの低下とともに短くなってゆくのに対し、1.1eV より高エネルギー領域では、キャリア寿命の励起エネルギー依存性はほとんど見られないことである。

このようなキャリア寿命の励起エネルギー依存性についての考察から、二種類の正孔捕獲準位の存在が結論された。一つの正孔捕獲準位 ( $X$  準位) は、伝導帯端から約 1.1eV のエネルギー深さに位置し、もう一方の正孔捕獲準位 ( $Y$  準位) は、伝導帯端から 0.7eV 以内の浅いエネルギーに位置すると思われる。

なお、 $X$  準位のエネルギー位置については、二光束を用いた光電流測定からも確認した。



(3) 燐添加水素化アモルファス・シリコンでは、再結合過程が支配的な時間領域での光電流の過渡応答は、パルス光照射直後の過剰捕獲正孔の分布に依存する。ところで、(2)で述べた二種類の正孔捕獲準位の再結合過程における活性、不活性を、励起光のエネルギー選択により制御することができる。

このことに注目し、過渡光電流波形の励起エネルギー依存性の評価を行い、 $X$ および $Y$ 準位の正孔捕獲係数について考察した。その結果、 $X$ および $Y$ 準位の正孔捕獲係数の比は、各準位から伝導帯への光学的電子励起過程における、光学遷移係数の比に等しいことが導かれた。

(4) 定常状態におけるキャリア寿命の励起エネルギー依存性についても、(3)と同様、 $X$ および $Y$ 準位の再結合過程における活性、不活性が励起エネルギーにより制御されるためであるとの立場から考察を行った。その結果、 $Y$ 準位に捕獲された正孔の、電子との再結合係数は、 $X$ 準位の場合に比べて少なくとも一桁以上大きいことが導かれた。

(5) 第4章で示したように、燐添加水素化アモルファス・シリコンでは、パルス光照射後、過剰電子は、短時間のうちに伝導帯と浅い電子捕獲準位との間で擬熱平衡状態となる。このため、燐添加水素化アモルファス・シリコンで観測される分散型の過渡光電流は、過剰正孔側にその原因があることになる。さらに、この系での再結合過程は、正孔捕獲準位に捕獲された過剰正孔と、過剰電子との再結合による。再結合過程が支配的である時間領域で過渡光電流は分散型であることから、捕獲正孔の、電子との再結合係数に分布があると考える必要がある。

二分子再結合過程を考慮した速度方程式の解析を行い、過渡光電流波形の解析から、捕獲正孔の、電子との再結合係数分布を評価する方法を導いた。

(6) この評価法を用いて、燐添加水素化アモルファス・シリコンの過渡光電流波形を解析した。電子との再結合係数分布スペクトルは、二成分を含んでいる。(4)の結果と併せて考えることにより、再結合係数が、 $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$  の範囲に分布する主成分は、 $Y$ 準位に捕獲された過剰正孔と、また、再結合係数が  $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$  の範囲に分布する付加的成分は、 $X$ 準位に捕獲された過剰正孔とに、それぞれ対応することが示された。

本章で得られた、燐添加水素化アモルファス・シリコンにおける二種類の正孔捕獲準位の存在は、そのエネルギー位置、および電子との再結合係数の大小関係から考えて、Okushiら<sup>15), 16)</sup>の提案する二種類のダングリング・ボンド準位、 $D^-$  および  $*D^-$  状態とよく対応する。

## 参 考 文 献

- 1) H. Oheda: J. Appl. Phys. **60** (1986), 4197.
- 2) S. Yamasaki, H. Oheda, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys. **21** (1982), L539.

- 3) R. A. Street, J. Zesch and M. J. Thompson: Appl. Phys. Lett. **43** (1983), 672.
- 4) P. B. Kirby, W. Paul, C. Lee, S. Lin, B. von Roedern and R. L. Weisfield: Phys. Rev. **B28** (1983), 3635.
- 5) H. Oheda: J. Appl. Phys. **61** (1987), 2925.
- 6) S. P. Deppina and D. J. Dunstan: Phil. Mag. **B50** (1984), 579.
- 7) D. J. Dunstan, S. P. Deppina and B. C. Cavenett: J. Phys. C **30** (1982), L425.
- 8) G. D. Cody: *Semiconductor and Semimetals*, edited by J. I. Pankove (Academic Press, London, 1984) Vol. 21 Part B, p. 11.
- 9) H. Oheda: J. Appl. Phys. **62** (1987), 3803.
- 10) W. E. Spear, H. L. Steemers, P. G. LeCombr and R. A. Gibson: Phil. Mag. **B50** (1984), L33.
- 11) D. R. Wake and N. M. Amer: Phy. Rev. **B27** (1983), 2598.
- 12) R. A. Street, D. K. Biegelsen and R. L. Weisfield: Phys. Rev. **B30** (1984), 5861.
- 13) R. A. Street: Phil. Mag. **B49** (1984), L15.
- 14) K. Tanaka and H. Okushi: J. Non-Cryst. Solids **66** (1984), 205.
- 15) H. Okushi: Phil. Mag. **B52** (1985), 33.
- 16) H. Okushi, M. Itoh, T. Okuno, Y. Hosokawa, S. Yamasaki and K. Tanaka: *Proceedings of International Topical Conference on Optical Effects in Amorphous Semiconductors*, edited by D. C. Taylor and S. G. Bishop (AIP, New York, 1984), p. 250.
- 17) I. Hirabayashi, K. Morigaki, S. Yamasaki and K. Tanaka: *Proceedings of International Topical Conference on Optical Effects in Amorphous Semiconductors*, edited by D. C. Taylor and S. G. Bishop (AIP, New York, 1984), p. 8.
- 18) H. Okushi, A. Asano, M. Miyakawa, S. Yamasaki and K. Tanaka: J. Non-Cryst. Solids **59-60** (1983), 393.
- 19) H. Okushi, Y. Tokumaru, S. Yamasaki, H. Oheda and K. Tanaka: Phys. Rev. **B25** (1982), 4313.
- 20) J. C. Cohen: *Semiconductor and Semimetals*, edited by J. I. Pankove (Academic Press, London, 1984) Vol. 21 Part C, p. 9.
- 21) A. V. Gelatos, J. D. Cohen and J. P. Harbison: Appl. Phys. Lett. **49** (1986), 722.
- 22) N. M. Johnson and W. B. Jackson: J. Non-Cryst. Solids **77-78** (1985), 335.
- 23) M. Vanecek, A. Braham, O. Stika, J. Stuchlik and J. Kocka: Phys. Status Solidi (a) **83** (1984), 617.
- 24) M. Vanecek, J. Kocka, J. Stuchlik, Z. Kozisek, O. Stika and A. Triska: Solar Energy Mater. **8** (1983), 411.

## 第6章 結 論

水素を含むアモルファス・シリコンにおいて、価電子制御の可能性が示されて以来、太陽電池をはじめとする電子素子への適用を目指した水素化アモルファス・シリコン系材料の開発が急速に進められている。これに伴って、アモルファス半導体における構造欠陥、および構造的不規則性に起因した局在準位の状態、さらに、これらの局在準位とキャリア輸送過程との関係などについての理解が、強く求められている。

本研究は、カルコゲナイド系ガラスや水素化アモルファス・シリコンをはじめとする多くのアモルファス半導体において、あたかもアモルファス半導体の特徴であるかのように一般的に観測される分散型の過渡光電流に対して興味を持ち、その解析からアモルファス半導体特有のキャリアの挙動を解明しようという動機のもとに始められた。

本論文では、キャリアと局在準位との相互作用を動的に反映する過渡光電流に注目し、いくつかの方法による解析の試みを通して、アモルファス半導体中でのキャリアの挙動を考察した結果をまとめたものである。前半では、変調光電流の解析の提案と導出を行い、連続的な局在準位分布を評価するための独自の手法を開発したこと、およびその適用結果について論じた。後半では、対象を主に燐添加水素化アモルファス・シリコンに絞り、この系の過渡光電流が分散型となる原因について、実時間領域での過渡光電流の測定結果をもとに論じた。

以下、第2章から第5章までの各章で得られた主な結果について述べる。

第2章では、結晶半導体での離散的な局在準位の場合のみでなく、アモルファス半導体におけるエネルギー的に連続分布した局在準位を有する系をも、一般的に扱うことができる局在準位分布評価法を開発するため、変調光電流の解析を行った。変調した励起光と変調光電流との間で観測される位相差は、変調周波数  $f$  によって決まるエネルギー、 $E_\omega = k_B T \ln(N_{CV} \sigma / 2\pi f)$  を中心とする  $k_B T$  程度のエネルギー範囲に存在する局在準位の状態密度と密接に関係することを明らかにした。この関係を基にして、変調光電流の位相差の変調周波数依存性を解析することにより、局在準位の状態密度分布を評価する方法を導出し、位相差解析法として提案した。

第3章では、まず禁制帯中でのエネルギー位置がよく調べられている単結晶シリコン中の金原子に基づく離散的な不純物準位を、位相差解析法で評価した。その結果、得られた金不純物に基づくドナー、アクセプタ準位のエネルギー位置は、これまでに報告されている値と、それぞれよい一致を示し、位相差解析法の妥当性を確認することができた。この評価法により、無添加水素化アモルファス・シリコンの伝導帯側の局在準位分布を評価し、伝導帯端より、約 0.62 eV 付近に山形構造を持つ局在準位分布を得た。

他の報告結果とも併せて考えると、この 0.62 eV 付近の局在準位は、3 配位のシリコン原子に付随した未結合手に起因したものと考えられる。

局在準位分布評価法としての位相差解析法の特徴は、評価用試料としては、一對の平行なオーミック電極を持つものであれば良く、特別な電極構成や試料構成を必要としないこと、また、光電流測定であるため、高い暗導電率を持つ試料にも適用し得ることである。ただし、本評価法では、局在準位の状態密度  $g(E)$  そのものではなく、これに比例した量である  $\tau_{\text{ROV}}\sigma g(E)$  のスペクトルが得られる。キャリア輸送過程の解析に用いるにあたっては、 $g(E)$  は単独ではなく、捕獲断面積  $\sigma$  との積  $\sigma g(E)$  として各素過程に含まれるため、実用上、支障はないと考えられる。

第4章では、伝導帯端近傍の裾準位の状態密度分布を議論するため、周波数領域での測定に替えて、極短時間幅のパルス光照射後の、短時間領域での過渡光電流の解析を行った。無添加および燐添加水素化アモルファス・シリコンについて、再結合過程が、まだ支配的ではない時間領域での、過渡光電流波形の温度依存性を解析した結果、伝導帯端の裾準位は、多重捕獲緩和理論の立場から解釈されているように、指数関数型のような単調な状態密度分布ではなく、伝導帯より約 0.2 eV のエネルギー深さに、ある広がり幅を持った離散準位の存在を考えた方が適当であることを示した。

また、パルス光照射直後の電流密度から、電子のドリフト移動度を評価することができた。無添加および微量の燐添加水素化アモルファス・シリコンの室温でのドリフト移動度の値として  $0.2 \sim 0.25 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  が得られた。燐添加量が 1000 ppm 以上で、電子のドリフト移動度には急激な減少が見られ、伝導帯端の裾準位に燐添加に伴う何らかの変化がもたらされていることを明らかにした。

第5章では、パルス光照射後、過剰電子は短時間のうちに、伝導帯と 0.2 eV 付近のエネルギー深さの浅い電子捕獲準位との間で、擬熱平衡状態となるにもかかわらず、燐添加水素化アモルファス・シリコンでは、分散型の過渡光電流が観測されることについての考察を行った。この系の再結合過程は、過剰電子、正孔間での二分子再結合型であることから、過渡光電流が分散的となるのは、少数キャリアである正孔側にその原因があると考えられる。

燐添加水素化アモルファス・シリコンでの正孔捕獲準位の種類と、そのエネルギー位置を明らかにするために、定常状態でのキャリア寿命の励起エネルギー依存性を調べた。この測定においては、再結合過程における各正孔捕獲準位の活性、不活性を、励起光のエネルギーを変えることにより選択的に制御できることを利用している。燐添加水素化アモルファス・シリコンでの光キャリアである電子の寿命の、励起エネルギー依存性について考察した結果、二種類の正孔捕獲準位（XおよびY準位）の存在が確認された。ここで、X準位は、伝導帯端から約 1.1 eV のエネルギー深さに、また、Y準位は、伝導帯端より 0.7 eV 以内の浅いエネルギー位置に存在することを示した。

また、定常状態でのキャリア寿命の励起エネルギー依存性に加えて、パルス光照射後の過渡光電流波形の励起エネルギー依存性をも調べ、XおよびY準位を特徴づけるキャリア輸送パラメータの大小関係について議論した。XおよびY準位の正孔捕獲係数の比は、各準位から伝導帯への光学遷

移係数の比に等しいこと、また、Y準位はX準位に比べ、少なくとも一桁大きい電子との再結合係数を持つことを明らかにした。

さらに、燐添加水素化アモルファス・シリコンでの過渡光電流が分散的になるのは、正孔捕獲準位に捕えられた正孔の、電子との再結合係数が分布を持つことが最大の理由と考えられる。そのため、パルス光で誘起された過剰正孔の、電子との再結合係数分布を、過渡光電流波形の解析により評価する方法を導いた。この方法を用いて、電子との再結合係数分布を評価した結果、XおよびY準位に捕獲された過剰正孔は、それぞれ、 $10^{-14} \sim 10^{-12} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$  および  $10^{-11} \sim 10^{-9} \text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$  の範囲に分布した再結合係数の値をとることが明らかとなった。

光電流の解析による局在準位のエネルギー位置の評価、あるいは、各局在準位を特徴づける輸送パラメータを評価するための様々の実験的手法、および理論的解析は、結晶半導体の分野において古くから取扱われてきており、多くの蓄積がある。しかし、アモルファス半導体の場合のように、連続的な局在準位分布を持つ系に対しては、多くの場合、結晶半導体での手法を単純に適用することができず、独自の手法を必要とする。それは、局在準位の数、結晶半導体に比べて、比較にならぬくらい多いため、それぞれの局在準位と光キャリアとの相互作用が、互いに複雑な関係を持つためである。

本論文においては、変調光電流の位相差解析による連続的な局在準位分布評価法の提案と導出を行い、これを無添加水素化アモルファス・シリコンへ実際に適用し、3配位シリコン原子の未結合手に起因すると思われる局在準位分布の存在を明らかにした。さらに、過渡光電流の解析から、少数キャリアに関する捕獲準位の種類とそのエネルギー位置、また、再結合係数分布など、少数キャリア捕獲準位に関する輸送パラメータの評価が行えることを、燐添加水素化アモルファス・シリコンを例にして示した。

今後の課題としては、本論文の後半で示した過渡光電流の解析評価法を、水素化アモルファス・シリコンにとどまらず、広くアモルファス半導体一般に適用し得るよう拡張することであると考えられる。光電素子を中心とする応用分野での発展が期待されているアモルファス半導体において、過渡光電流は、局在準位との相互作用を含めて、光キャリアの動的挙動をまさに直接反映する観測量であることから、さらに洗練された実験手法の採用、および解析法の発展により、アモルファス半導体でのキャリア輸送過程に対する理解を深めるための知見が、その解析から得られるものと期待される。

## 謝 辞

本論文は、1978年から1986年までの間、電子技術総合研究所材料部、材料物性研究室およびアモルファス材料研究室において行った研究についてまとめたものである。

本論文をまとめるにあたり、懇篤なる御指導をいただいた、京都大学工学部佐々木昭夫教授に厚く御礼申し上げます。また、貴重な御教示、御助言をいただいた、京都大学工学部松波弘之教授および藤田茂夫教授に深く感謝申し上げます。

また、常に暖かい御鞭撻と御激励を賜った、元所長中島達二氏、基礎部長石黒武彦氏に衷心より感謝いたします。

本研究を行う機会を与えていただいた、元材料部長伊藤昭夫氏、材料部長前川稠氏、元材料物性研究室長斉藤省吾氏、同高草道生氏に心から謝意を表します。

本研究を進めるにあたり、アモルファス材料研究室長田中一宜氏には多大の御援助と御指導をいただき、ここに深く感謝いたします。また、共同研究者であるアモルファス材料研究室、大串秀世氏、松田彰久氏、山崎聡氏、秦信宏氏、松浦秀治氏には、有益な御討論および実験上の御協力をいただき、深く感謝いたします。

## 研究発表リスト

\* 印は本研究に特に関連したもの

### A. 学術論文雑誌

- (1) H. Oheda and H. Namikawa, "The residual photocurrent of amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 15, pp. 1465-1470, 1976.
- (2) H. Oheda, "The modulated photocurrent of amorphous  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 16, pp. 1941-1945, 1977.
- (3) H. Oheda, "The exponential absorption edge in amorphous Ge-Se compounds", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 18, pp. 1973-1978, 1979.
- \*(4) 大枝 "アモルファス半導体における変調光電流" 真空, vol. 22, pp. 441-446, 1979.
- \*(5) H. Oheda, "Phase shift analysis of modulated photocurrent: Its application to the determination of the energetic distribution of gap states", J. Appl. Phys. vol. 52, pp. 6693-6700, 1981.
- (6) H. Oheda, S. Yamasaki, A. Matsuda and K. Tanaka, "Dispersive photoluminescence decay of a-Si: H", J. Non-Cryst. Solids vol. 59-60, pp. 373-376, 1983.
- \*(7) H. Oheda, "Transient photocurrent study of localized states at the conduction-band edge of a-Si: H", Phil. Mag. B, vol. 52, pp. 857-867, 1985.
- \*(8) H. Oheda, "Excitation-energy dependence of electron lifetime in phosphorus-doped hydrogenated amorphous silicon", J. Appl. Phys., vol. 60, pp. 4197-4203, 1986.
- \*(9) H. Oheda, "Characterization of transport parameters of hole traps in phosphorus-doped hydrogenated amorphous silicon", J. Appl. Phys., vol. 61, pp. 2925-2930, 1987.
- \*(10) H. Oheda, "Distribution of recombination coefficients of hole traps in phosphorus-doped hydrogenated amorphous silicon", J. Appl. Phys., vol. 62, pp. 3803-3808, 1987.

### B. 学術論文雑誌 (Letters 関係)

- \*(1) H. Oheda, "Analysis of the modulated photocurrent in amorphous semiconductors", Solid State Commun., vol. 33, pp. 203-206, 1980.
- \*(2) 大枝 "非晶質半導体の伝導機構と局在レベル" 応用物理, vol. 49, pp. 192-196, 1980.
- \*(3) H. Oheda, H. Okushi, Y. Tokumaru and K. Tanaka, "Phase shift spectroscopy of

modulated photocurrent: Its application to gold levels in crystalline Si", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 20, pp. L 689-L 692, 1981,

- \* (4) H. Oheda, S. Yamasaki, T. Yoshida, A. Matsuda, H. Okushi and K. Tanaka, "Gap states distribution of undoped a-Si:H determined with phase-shift analysis of the modulated photocurrent", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 21, pp. L 440-L 442, 1982.

#### C. 学会講演

- (1) 大枝, 並河 "アモルファス半導体における光励起キャリアの緩和過程" 昭和48年秋 応用物理学会
- (2) 大枝, 並河 "アモルファス  $\text{As}_2\text{Se}_3$  での局在準位と光照射効果" 昭和49年秋 応用物理学会
- (3) 大枝, 並河 "a- $\text{As}_2\text{Se}_3$  の光応答性" 昭和51年春 応用物理学会
- (4) 大枝, 並河 "バルク a-Se の電氣的性質におよぼす急冷温度の影響" 昭和52年春 応用物理学会
- (5) 大枝, 二川 "Ge-Se系 ガラスの Urbach Tail" 昭和53年春 応用物理学会
- (6) 大枝 "Ge-Se 系ガラスの Electroabsorption" 昭和53年秋 応用物理学会
- \* (7) 大枝 "アモルファス半導体における Modulated Photocurrent (I)" 昭和54年春 応用物理学会
- \* (8) 大枝 "アモルファス半導体における Modulated Photocurrent (II)" 昭和54年春 応用物理学会
- \* (9) 大枝 "アモルファス半導体における Modulated Photocurrent (III)" 昭和55年春 応用物理学会
- \* (10) 大枝 "アモルファス半導体における Modulated Photocurrent (IV) —連続的な局在レベル分布の評価法—" 昭和55年秋 応用物理学会
- \* (11) 大枝, 大串, 徳丸, 田中 "位相差(変調光電流)解析による局在レベル分布の評価法 —c-Si での確認—" 昭和56年秋 応用物理学会
- \* (12) 大枝, 秦, 吉田, 高桑, 山崎, 山本, 堀田, 松田, 大串, 田中 "位相差解析法による undoped a-Si:H の Gap States 分布の評価" 昭和57年春 応用物理学会
- (13) 大枝, 大串, 松田, 戸田, 吉田, 山崎, 松浦, 秦, 奥野, 加賀, 熊谷, 山本, 堀田, 宮川, 田中 " $\text{SiF}_4\text{-SiH}_4$  ガスから作製された a-Si:H:F (IV) 時間分解フォトルミネッセンス" 昭和57年秋 応用物理学会
- \* (14) 大枝, 山崎, 吉田, 松田, 松浦, 秦, 奥野, 加賀, 熊谷, 宮川, 戸田, 大串, 田中 "a-Si:H 薄膜における表面層の影響 —変調光電流の励起波長依存性—" 昭和57年秋 応用物理学会
- (15) 大枝, 大串, 松浦, 秦, 山崎, 松田, 田中 "a-Si:H の時間分解フォトルミネッセンス (I) —温度, 欠陥密度依存性—" 昭和58年春 応用物理学会



- (16) 大枝, 松浦, 秦, 山崎, 松田, 大串, 田中 "a-Si:H の時間分解フォトルミネッセンス (II)  
— $t^{-\beta}$  decay—" 昭和58年秋 応用物理学会
- (17) 大枝, 松浦, 秦, 山崎, 松田, 大串, 田中 "a-Si:H の時間分解フォトルミネッセンス (III)  
—Defect Quenching—" 昭和58年秋 応用物理学会
- \* (18) 大枝, 松浦, 秦, 山崎, 松田, 大串, 田中 "a-Si:H の Transient Photocurrent —温度依  
存性—" 昭和59年春 応用物理学会
- \* (19) 大枝, 山崎, 松浦, 秦, 松田, 大串, 田中 "a-Si:H におけるキャリアライフタイムの励  
起エネルギー依存性" 昭和60年秋 応用物理学会
- \* (20) 大枝, 山崎, 松浦, 秦, 松田, 大串, 田中 "P-doped a-Si:H における過渡光電流" 昭和61  
年春 応用物理学会
- \* (21) 大枝, 松浦, 秦, 山崎, 松田, 大串, 田中 "アモルファス半導体における光電流の緩和時定  
数分布" 昭和61年春 応用物理学会
- \* (22) 大枝, 山崎, 松浦, 秦, 松田, 大串, 田中 "リンドーブ a-Si:H の正孔トラップの評価 —電  
子捕獲断面積—" 昭和61年秋 応用物理学会